

Institut für Radiochemie  
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH  
des Landes Nordrhein-Westfalen

Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften  
neuer Cyano-Komplexe des vier- und einwertigen Technetiums

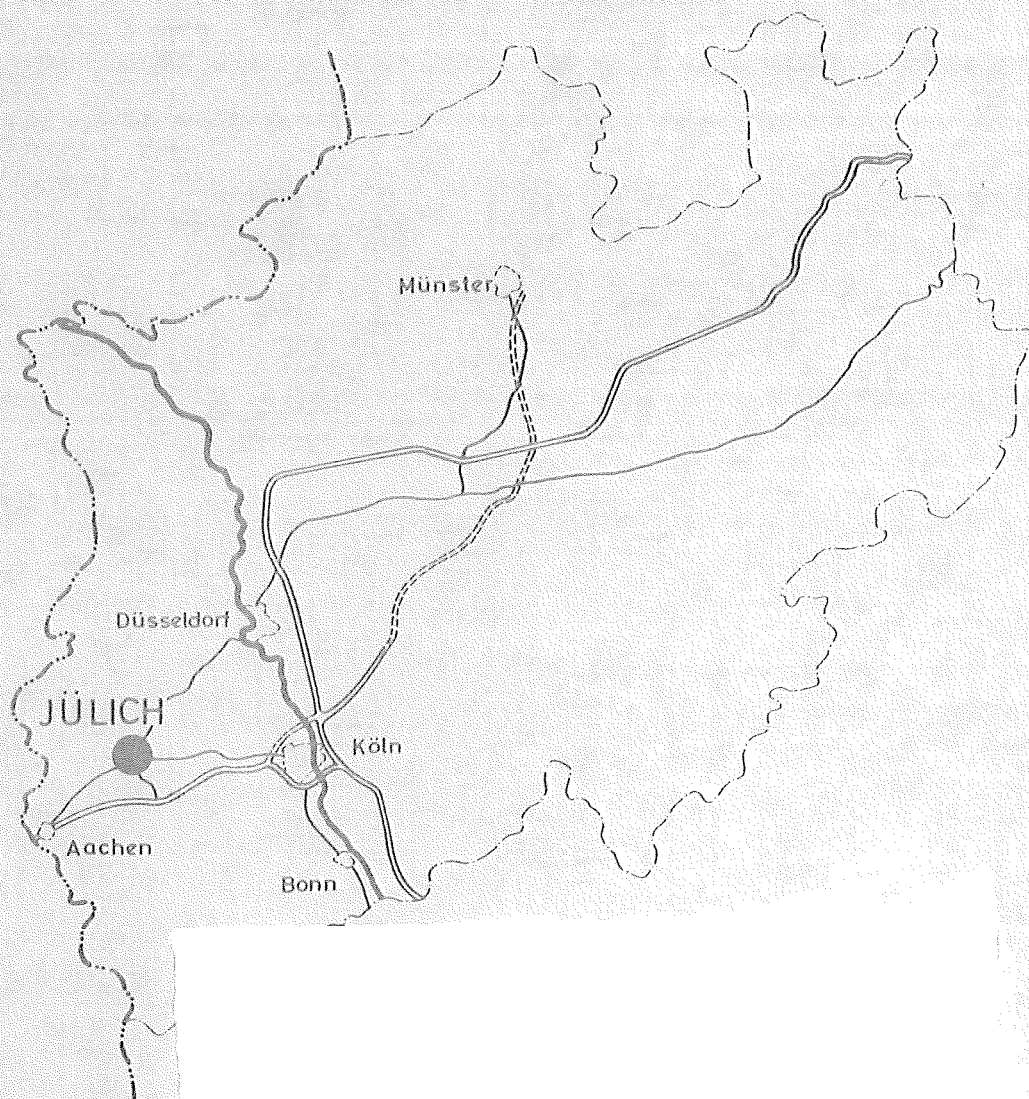
von

Klaus / Schwochau

Jül - 68 - RC

September 1962

Als Manuskript gedruckt



**Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 68**

Institut für Radiochemie Jülich – 68 – RC

Dok.: TECHNETIUM COMPLEXES - CHEMICAL DETERMINATION

DK 545.718.683.1.266 : 546.718.32.266

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,  
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Untersuchungen über Darstellung und Eigenschaften  
neuer Cyano-Komplexe des vier- und einwertigen  
Technetiums

von

Klaus Schwochau



# Inhaltsverzeichnis

=====

	Seite
I. <u>Einleitung</u>	1
A. Vorkommen des Technetiums	1
B. Kernchemische Darstellung	2
C. Chemie des Technetiums	3
D. Aufgabenstellung	5
II. <u>Ammoniumpertechnetat</u>	7
A. Spektralphotometrische Reinheitsprüfung	7
1. Infrarot-spektroskopische Untersuchung	7
2. Ultraviolett-spektroskopische Untersuchung	10
B. Röntgenometrische Bestimmung der Gitterkonstanten	13
III. <u>Cyanotechnetat(IV)</u>	17
A. Darstellung des Oxocyanorhenat(V)-Ions $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$	18
B. Versuche zur Darstellung von Cyanotechnetat	19
C. Thallium-cyanotechnetat(IV)	23
1. Darstellung	23
2. Absorptionsspektren	24
3. Röntgenometrische Kristallstruktur- Untersuchung	27
4. Ladungszahl des Technetium-Zentralatoms	29
5. Analyse	35
a) Radiometrische Bestimmung des Technetium- Gehaltes	35
b) Ermittlung der Kationenzahl über Leitfähig- keitsmessungen	38
c) Gravimetrische Bestimmung des Thallium- Gehaltes	45

d) Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL-PARNAS	47
e) Untersuchungen über den Kristallwasser- Gehalt	53
6. Prüfung der Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes	56
7. Bestimmung des Extinktionskoeffizienten	59
8. Stabilität in Abhängigkeit von der Wasserstoff- Ionen-Konzentration	61
9. Verhalten gegen Oxydations- und Reduktions- mittel	64
D. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Kationen	68
E. Diskussion der experimentellen Ergebnisse Wertigkeit - Formel - Komplexstabilität	70
IV. <u>Cyanotechnetat(I)</u>	77
A. Versuche zur Darstellung von Cyanotechnetat(I)	77
B. Kalium-cyanotechnetat(I)	79
1. Darstellung	79
2. Spektralphotometrische Untersuchungen	84
3. Röntgenometrische Bestimmung der Gitter- konstanten	86
C. Diskussion der experimentellen Ergebnisse Formel - Komplexstabilität - Kristallstruktur	93
V. <u>Zusammenfassung</u>	97
VI. <u>Literaturverzeichnis</u>	100

## I. Einleitung =====

### A. Vorkommen des Technetiums.

Technetium, das Element der Kernladungszahl 43, zählt zu den sogenannten Lückenelementen des Periodensystems. Sein natürliches Vorkommen in der Erdrinde konnte bis heute nicht auf direktem Wege nachgewiesen werden. NODDACK, TACKE und BERG<sup>(1)</sup> wurden schon 1925 auf Grund der charakteristischen Röntgenspektren zu der Annahme veranlaßt, neben Rhenium auch Technetium in Konzentraten von Columbit aufgefunden zu haben. Da im Unterschied zum Rhenium eine Anreicherung des Technetiums nicht gelang, fand die Entdeckung keine Anerkennung.

Nach den Regeln der Kernstabilität ist die Existenz eines stabilen Technetium-Isotops nicht anzunehmen. Die Halbwertszeiten der gegenwärtig bekannten Isotope mit den Massenzahlen 92 bis 105 und 107 variieren zwischen wenigen Sekunden und einigen Millionen Jahren. Bei einem Alter der Erde von  $4,5 \cdot 10^9$  a ist wohl auch das primordiale Vorkommen des bisher längstlebigen Isotops  $^{97}\text{Tc}$  mit der Halbwertszeit von  $2,6 \cdot 10^6$  a ausgeschlossen. Von verschiedener Seite<sup>(2,3,4)</sup> wurde versucht, über Aktivierungsanalyse den Nachweis zu führen, daß ein Isotop des Technetiums mit der Massenzahl 98 noch in Spuren auf der Erde vorhanden ist. Die vermeintlichen Technetium-Anreicherungsfraktionen wurden mit Neutronen bestrahlt und nach der Kernreaktion



$^{99m}\text{Tc}$  an Hand seiner charakteristischen Halbwertszeit identifiziert. Allerdings gibt es noch andere konkurrierende Kernreakti-

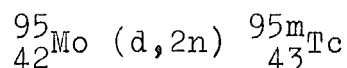
onen, die auch zu dieser 6 h-Aktivität führen können. Immerhin ist die Möglichkeit der Existenz eines sehr langlebigen Kernisomeren des  $^{98}\text{Tc}$  - zumal die Erscheinung der Kernisomerie bei fast allen Isotopen des Technetiums festgestellt werden kann - nicht ganz auszuschließen.

Dagegen besteht kein Zweifel, daß  $^{99}\text{Tc}$  in der Erdrinde vorkommt, da es sowohl durch induzierte Spaltung des  $^{235}\text{U}$ -Kernes, beispielsweise durch vagabundierende Neutronen in Uranerzen, als auch bei der spontanen Spaltung des  $^{238}\text{U}$  gebildet wird.

Sein Nachweis in mehreren Sternen der Spektralklassen S, M und N scheint heute sichergestellt zu sein.

#### B. Kernchemische Darstellung.

PERRIER und SEGRE<sup>(5)</sup> isolierten als erste im Jahre 1937 Tc in unwägbaren Mengen, das durch Protonen- oder Deuteronenbeschuß von Mo gemäß

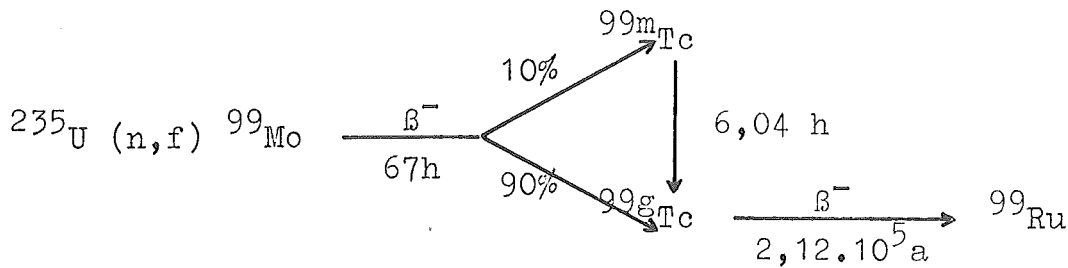


erzeugt wurde. Das  $^{95\text{m}}\text{Tc}$ -Kernisomere geht mit einer Halbwertszeit von 60 d in den Grundzustand über. Diese Autoren konnten bereits einige wichtige Eigenschaften des neuen Elementes bestimmen und auch seine Stellung im Periodensystem in der VII. Nebengruppe zwischen Mangan und Rhenium festlegen.

Die Gewinnung wägbarer  $^{99}\text{Tc}$ -Mengen ( $T=2,12 \cdot 10^5 \text{ a}$ ) gelingt sowohl durch Bestrahlung von Mo mit Neutronen im Kernreaktor als auch durch die induzierte Spaltung des  $^{235}\text{U}$ . Wegen der relativ hohen Spaltausbeute von 6,2 % ist die letztere Darstellungsweise bedeutungsvoller.  $^{99\text{g}}\text{Tc}$  geht unter Aussendung von  $\beta^-$ -Strahlen in



den stabilen  $^{99}\text{Ru}$ -Kern über.



Es soll vermerkt werden, daß Reaktoren mit 100 MW Leistung täglich etwa 2,5 g dieses Isotops produzieren.

Die maximale  $\beta^-$ -Strahlungsenergie von  $^{99\text{g}}\text{Tc}$  wurde zu 0,29 MeV bestimmt; seine spezifische Aktivität beträgt  $3,78 \cdot 10^9 \text{ d} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ . Da die Wandungen gebräuchlicher Laborgeräte die Strahlung nahezu vollständig abschirmen, wird der Umgang mit diesem Radionuklid bezüglich des erforderlichen Strahlungsschutzes vereinfacht.

#### C. Chemie des Technetiums.

Wägbare Substanzmengen an  $^{99}\text{Tc}$  sind erst seit 1946 erhältlich.

Als allgemeine Folge der Lanthaniden-Kontraktion zeigt Technetium weniger Analogie zum Mangan als zum Rhenium. Auf Grund sehr ähnlicher Ionenradien bilden Tc und Re nicht nur viele analoge Verbindungen; oftmals konnte auch bei Substanzen entsprechender Zusammensetzung Isomorphie beobachtet werden.

Technetium-Metall wurde durch Reduktion von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  mit Wasserstoff oder durch Elektrolyse einer schwefelsauren Lösung dieses Salzes rein dargestellt. Nach massenspektrometrischen Messungen ist sein Atomgewicht 98,913. Es schmilzt bei  $2140^\circ\text{C}$  und kristallisiert wie Rhenium in hexagonal dichtester Kugelpackung. Der Atomradius beträgt für Technetium 1,358 Å, für Rhenium 1,373 Å. In oxydierenden Säuren ist Tc löslich.

Die beständigsten und vielseitig untersuchten Verbindungen des Tc gehören der Oxydationsstufe +7 an. So läßt sich  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  durch Ver-

brennen von Tc-Metall in Sauerstoff gewinnen. Die hellgelben, hygroskopischen Kristalle lösen sich in Wasser unter Bildung der starken Pertechnetiumsäure  $\text{HTcO}_4$ . Zahlreiche Salze wurden isoliert. Nitron- und Tetraphenylarsonium-pertechnetat  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsTcO}_4$  eignen sich wegen ihrer geringen Löslichkeit zur gravimetrischen Tc-Bestimmung.  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen haben sich als äußerst wirksame Korrosionsinhibitoren erwiesen <sup>(6)</sup>.  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  fällt als schwarzbrauner, schwerlöslicher Niederschlag aus 2 bis 4 molar salz- oder schwefelsauren Pertechnetatlösungen. Technetiumtrioxychlorid  $\text{TcO}_3\text{Cl}$  konnte aus schwefelsaurer  $\text{KTcO}_4$ -Lösung mit konzentrierter Salzsäure erhalten werden.

Neben dieser höchsten Oxydationsstufe sind hauptsächlich Tc-Verbindungen der Ladungszahl +4 beständig, wenn sie auch in Gegenwart von Oxydationsmitteln allmählich zu  $\text{Tc}^{+7}$  oxydiert werden. Schwarzbraunes  $\text{TcO}_2$ -Hydrat bildet sich bei der Einwirkung von Zink auf schwach salzsaure Pertechnetat-Lösungen, durch kathodische Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen oder auch bei der thermischen Zersetzung von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Aus  $\text{Tc}_2\text{S}_7$  entsteht beim Erhitzen mit Schwefel im Bombenrohr  $\text{TcS}_2$ . Blutrote Kristalle von  $\text{TcCl}_4$  lassen sich durch Erhitzen von  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  mit  $\text{CCl}_4$  unter Druck gewinnen. Eingehend untersucht wurden auch die Halogenotech-netate  $\text{K}_2 [\text{TcCl}_6]$ ,  $\text{K}_2 [\text{TcBr}_6]$  und  $\text{K}_2 [\text{TcJ}_6]$ .

Über die Chemie des Technetiums in den übrigen Oxydationsstufen weiß man nur wenig. Verbindungen der Oxydationsstufe +6 konnten bisher nicht isoliert werden, wenn man auch vermuten kann, daß Technetat-Ionen ( $\text{TcO}_4^{--}$ ) bei der Reduktion alkalischer Pertech-netat-Lösungen mit Hydrazin entstehen <sup>(7)</sup>. Fünfwertiges Technetium soll sich in Form eines Thiocyanato-Komplexes in Lösung darstellen lassen <sup>(8)</sup>, dessen hoher molarer Extinktionskoeffizien-

ent den spektralphotometrischen Nachweis sehr geringer Mengen ( $\approx 0,1 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) Technetium erlaubt. Auch durch Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen mit  $\text{Cl}^-$ -Ionen bzw.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  wurde Tc (V) erhalten (9). Neuerdings sind Diarsin-Chelate des fünf-, drei- und zweiwertigen Technetiums beschrieben worden (10,11). Die zugehörigen Formeln lauten  $[\text{Tc}(\text{Diarsin})_2\text{Cl}_4] \text{ClO}_4$ ,  $[\text{Tc}(\text{Diarsin})_2\text{X}_2] \text{X}$  und  $[\text{Tc}(\text{Diarsin})_2\text{X}_2]^0$  (X = Halogene: Chlor, Brom und Jod.) Durch kathodische Reduktion von Pertechetat-Lösungen wurde ebenfalls die Existenz dreiwertigen Technetiums sichergestellt (12). Auch die Bildung des komplexen Hydrids  $\text{K}[\text{TcH}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist sehr wahrscheinlich (13). Technetid-Ionen  $\text{Tc}^-$  konnten polarographisch nachgewiesen werden (14).

Erst kürzlich wurde angeblich das Di-benzol-technetium(I)-kation  $[\text{}^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  durch Neutronenbeschuss des  $^{99}\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  erhalten (15). In jüngster Zeit ist auch Technetiumcarbonyl  $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$  dargestellt worden (16,17).

#### D. Aufgabenstellung.

Die Übersicht über die bisher bekannten Verbindungen und Wertigkeiten des Technetiums zeigt die Lückenhaftigkeit der gegenwärtigen Kenntnisse der Chemie des neuen Elementes. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war der Nachweis der Existenz noch unbekannter Technetium-Verbindungen unter besonderer Berücksichtigung ungewöhnlicher Oxydationsstufen sowie die Charakterisierung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Eine vielfach angewandte Methode zur Stabilisierung an sich instabiler Ladungszustände ist die Umhüllung der betreffenden Ionen mit Liganden, d.h. die Bildung von Koordinations- bzw. Komplexverbindungen. Unter den verschiedenen Ligandenarten zeichnen sich die Cyanid-Ionen durch eine außergewöhnliche Komplexbildungsfreu-

digkeit aus. Mit vielen Elementen gehen sie unter Aufbau von Durchdringungskomplexen koordinative Kovalenzbindung ein, da sie leicht ein Elektronenpaar einem gemeinsamen Elektronenverband einfügen. Das permanente Dipolmoment der Cyanid-Ionen fördert die Koordination und steigert die Bindungsfestigkeit durch elektrostatische Anziehung. Die Tendenz, als Zentralatom in Komplexen aufzutreten, ist vom Technetium als Übergangsmetall mit relativ kleinem Atomvolumen zu erwarten.

Mangan und Rhenium sind ebenfalls bestrebt, Koordinationsverbindungen zu bilden, darunter auch mehrere Cyano-Komplexe. Vom Mangan kennt man Hexacyano-Komplex-Ionen mit ein-, zwei- und dreiwertigem Zentralatom  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Reine Cyano-Komplexe des Rheniums wurden erst vor wenigen Jahren erhalten<sup>(18,19)</sup>. Außer der Koordinationszahl 6 in den Komplex-Ionen  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$  und  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$  tritt Rhenium in den höheren Ladungsstufen auch mit der Koordinationszahl 8 auf, wie die Darstellung der Ionen  $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$  und  $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{2-}$  beweist. Schon länger bekannt ist das Oxocyanorhenat(V)-Ion  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$  (20).

Auf Grund dieser Befunde und Überlegungen erschienen uns Versuche, labile Oxydationsstufen des Technetiums über die Darstellung von Cyano-Komplexen zu stabilisieren und aufzufinden, recht erfolgversprechend.

## II. Ammoniumpertechnetat

Das für unsere Untersuchungen verwendete Nuklid  $^{99}\text{Tc}$  wurde vom National Laboratory Oak Ridge/Tennessee, USA, als Ammoniumpertechnetat in schwachammoniakalischer, wässriger Lösung geliefert. Anfänglich standen nur 20 mg des Isotops zur Verfügung. Einengen der Lösung im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  führte zur Abscheidung einer weißen Kristallkruste von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ . Die feste, trockene Verbindung wurde in ein Wägegläschen abgefüllt und im Exsikkator aufbewahrt.

### A. Spektralphotometrische Reinheitsprüfung.

Über eventuelle Verunreinigungen der gelieferten Substanz lagen keine Angaben vor, so daß zunächst eine Reinheitsprüfung erforderlich war. Auf naßanalytische Prüfungen mußte wegen der wohl kaum vermeidbaren Verluste an Tc verzichtet werden. Es wurden deshalb photometrische Messungen im infraroten und ultravioletten Spektralbereich herangezogen.

#### 1.) Infrarot-spektroskopische Untersuchung.

Für diese und die später erwähnten i.r.-spektroskopischen Messungen wurde das Infrarot-Spektrophotometer Modell 221 der Firma Perkin-Elmer verwendet. In Abb.1 ist der Strahlengang des Gerätes veranschaulicht.

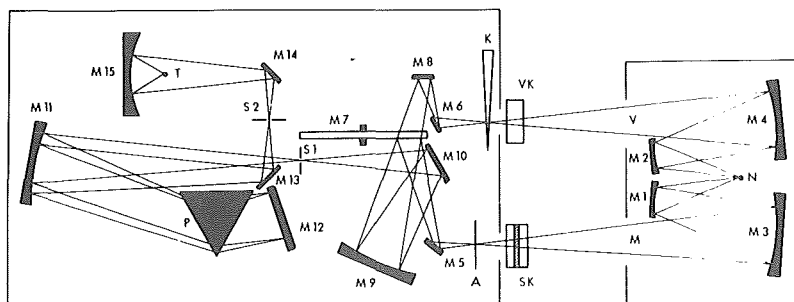


Abb.1 Strahlengang des Ultrarot-Spektrophotometers

Die vom Nernststift N ausgehende Strahlung wird durch die Spiegelsysteme M1 M3 bzw. M2 M4 in den Meßstrahl M und Vergleichsstrahl V zerlegt und hinter der Substanzküvette SK bzw. Vergleichsküvette VK fokussiert. Die Planspiegel M5 bzw. M6 und M8 werfen die Strahlen auf die Ebene des halbkreisförmigen Sektorspiegels M7, der mit einer Frequenz von 13 Hz rotiert und abwechselnd den Meßstrahl M oder den Vergleichsstrahl V über die Spiegel M9 und M10 auf den Monochromator-Eintrittsspalt S1 reflektiert. Die Strahlung gelangt über den Spiegel M11 durch das NaCl-Prisma P auf den schwenkbaren LITTROW-Spiegel M12, wird hier reflektiert und tritt erneut durch das Prisma. Die jeweilige Stellung des LITTROW-Spiegels bestimmt die Wellenlänge der Strahlung, die über M11 und M13 durch den Austrittsspalt S2 über den Planspiegel M14 und den Fangspiegel M15 auf das Thermoelement T fällt. Auf dem LITTROW-Spiegel befindet sich ein Reflektionsgitter, das im Wellenlängenbereich von 2,5 bis 7  $\mu$  das Auflösungsvermögen erheblich steigert, so daß es ungefähr gleich dem des NaCl-Prismas im Bereich von 7 bis 15,5  $\mu$  ist.

Solange die Energie von Meß- und Vergleichsstrahlengang gleich ist, die untersuchte Probe also nicht absorbiert, geht vom Thermoelement kein Signal aus. Erst bei Absorption im Meßstrahlengang bewirkt die entstehende Energiedifferenz nach Verstärkung, daß die Kammbende K so weit in den Vergleichsstrahl geschoben wird, bis beide Strahlen wieder gleiche Intensität besitzen. Die Stellung der Kammbende wird auf der Schreibtrommel in %-Durchlässigkeit in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgezeichnet.

Die zu untersuchenden Proben wurden in Mengen von 0,5 bis 2 mg mit 200 mg pulverisiertem und getrocknetem Kaliumbromid für I.R.-Spektroskopie in einem Vibrator innig vermischt, das Gemisch in einer Preßform unter einem Druck von ca. 7000 kp  $\cdot$  cm<sup>-2</sup>

zu durchsichtigen Tabletten von 13 mm Durchmesser gepreßt und die Preßlinge im Halter in den Meßstrahlengang gebracht.

Das in der angegebenen Weise aufgenommene Infrarot-Spektrum des gelieferten Ammoniumpertechnetats ist in Abb.2 mit dem des reinen Ammoniumperrhenats verglichen.

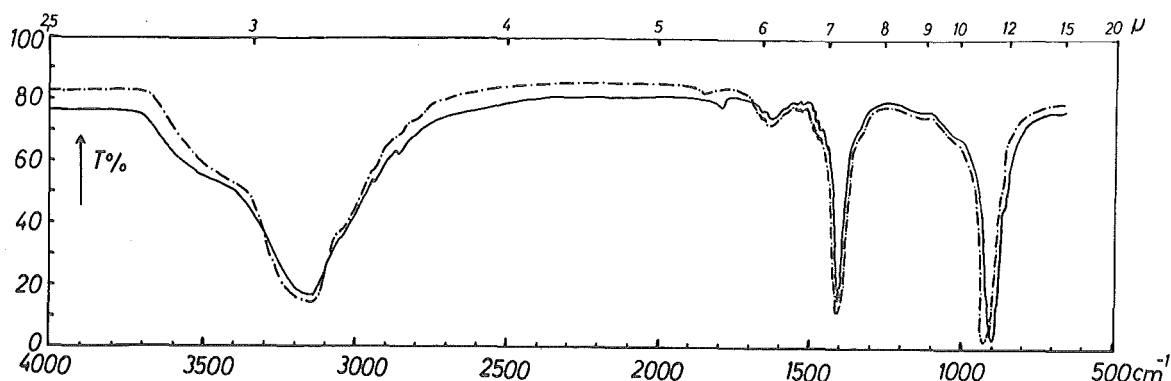


Abb.2 I.R.-Spektren von 0,91 mg  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (ausgezogen) und 0,96 mg  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (strichpunktiert)

Die außerordentliche Ähnlichkeit der beiden Spektren ist auffällig. Zu sämtlichen Absorptionsbanden des  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  sind die analogen Banden des  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  vorhanden. Abgesehen von der Valenz- und Deformationsschwingung des  $\text{NH}_4^+$ -Ions, deren Bandenmaxima bei 3050 bzw. 1405  $\text{cm}^{-1}$  liegen, erscheinen die Tc-O- bzw. Re-O-Schwingungsbanden bei 1795 bzw. 1865  $\text{cm}^{-1}$ . Die Absorptionen bei 3460 bzw. 1630  $\text{cm}^{-1}$  sind durch adsorbiertes Wasser bedingt. Verunreinigungen, die in dem untersuchten Spektralbereich merklich absorbieren, enthält  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  demnach nicht. Insbesondere hätte sich die Anwesenheit von verunreinigendem Perrhenat durch Aufspaltung der Tc-O-Grund- und Oberschwingungsbanden bemerkbar gemacht. Selbst bei Steigerung des Auflösungsvermögens und Dehnung der Abszisse war keine der Re-O-Schwingung zugehörige Absorption festzustellen.

## 2. Ultraviolett-spektroskopische Untersuchung

Für die Absorptionsmessungen im sichtbaren und ultravioletten Bereich von 1000 bis 200 mμ bzw.  $10^4$  bis  $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$  wurde das registrierende Spektralphotometer RPQ 20 A der Firma Zeiß benutzt. Das Funktionsschema des Gerätes ist in Abb.3 dargestellt.

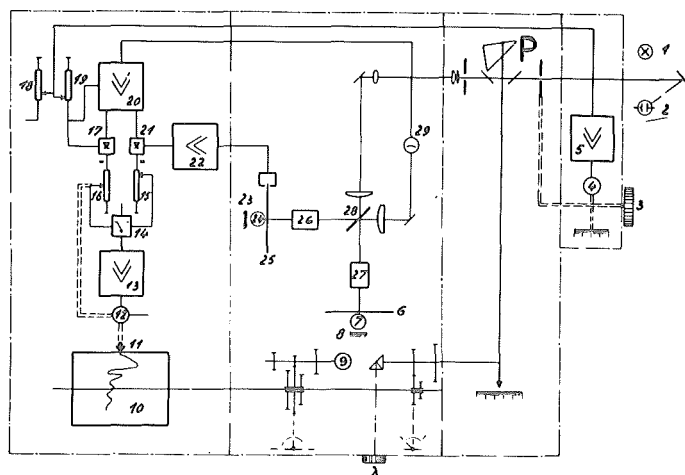


Abb.3 Funktionsschema des U.V.-Spektralphotometers

Das Licht der Glühlampe (1) oder der Wasserstofflampe (2) wird vom Quarzprisma (P) monochromatisiert und mit Hilfe der Teilungsplatte (28) in zwei Lichtströme gleicher Intensität aufgeteilt, die als Meß- bzw. Vergleichsstrahl die Meßküvette (27) bzw. Vergleichsküvette (26) durchsetzen, an den Autokollimationsspiegeln (7) bzw. (23) reflektiert werden und erneut durch die Küvetten treten. Die wirksame Absorptionsschichtdicke ist also gleich der doppelten Küvettenschichtdicke. Meß- und Vergleichsstrahl werden wieder von der Teilungsplatte (28) reflektiert bzw. durchgelassen und fallen auf den Empfänger (29). Die Teilungsplatte beeinflusst beide Lichtströme in genau gleicher Weise. Durch die Unterbrecherscheiben (6) und (25) werden Meß- und Vergleichsstrahlengang mit einer Frequenz von 50 Hz unterbrochen, so daß jeweils nur Licht aus dem Meßweg oder aus dem Vergleichsweg auf den Strah-



lungsempfänger fällt. Die den beiden Lichtwegen zugeordneten Impulse werden im Verstärker (20) gemeinsam verstärkt, danach mit den elektrischen Umschaltern (17) und (21) geteilt, gleichgerichtet und der Brückenschaltung (15) und (16) zugeführt. Der Abgriff am Meßpotentiometer (16) wird mit Hilfe einer aus Zerhacker (14), Verstärker (13) und Nachlaufmotor (12) bestehenden Nachlaufschaltung automatisch so eingestellt, daß der abgegriffene Teil an der Vergleichsspannung gleich der Meßspannung ist. Die Stellung des Abgriffs ist ein Maß für das Verhältnis der beiden Lichtströme. Sie wird auf den Schreiber (11) übertragen, der auf der Registriertrommel (10) die Durchlässigkeit der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufzeichnet.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden ausschließlich in Quarzküvetten in den Strahlengang gebracht.

Das Spektrum einer wässrigen Lösung des gelieferten  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  ist in folgender Abbildung mit dem des  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  verglichen.

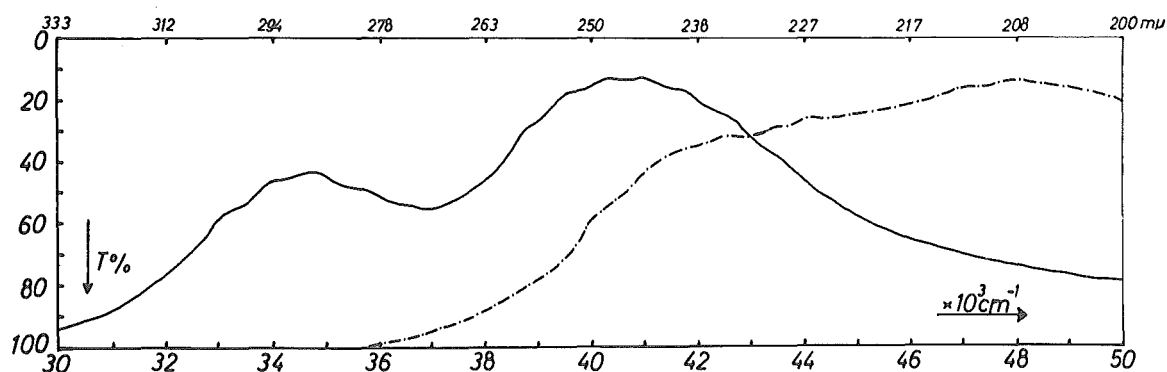


Abb.4 U.V.-Spektren wässriger Lösungen von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ .  
Konzentration  $c = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Wirksame Schichtdicke  
1,002 cm.

Auch im ultravioletten Spektralbereich ist eine Ähnlichkeit der Durchlässigkeitskurven unverkennbar. Die Absorptionsmaxima des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions sind deutlicher ausgeprägt als die des  $\text{ReO}_4^-$ -Ions und liegen bei niedrigeren Wellenzahlen. Von Verunreinigungen herrührende Banden waren in der  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Lösung auch im längerwelligen Bereich nicht festzustellen.

Eine Möglichkeit zur quantitativen Reinheitsprüfung des Ammoniumpertechnetats ergab sich auf Grund der bekannten molaren Extinktionskoeffizienten des Pertechnetat-Ions. Nach neueren Angaben (21) betragen die den Absorptionsmaxima bei 287,5 und 244,0 m $\mu$  zugehörigen Extinktionskoeffizienten  $2,31 \cdot 10^3$  bzw.  $6,08 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 2,71  $\pm$  0,01 mg  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  wurden in 100 ml bidestilliertem Wasser gelöst und die Durchlässigkeit  $T_2[\%]$  dieser Lösung unter Verwendung verschiedener wirksamer Schichtdicken  $d$  im U.V.-Spektralphotometer gemessen. Aus der Durchlässigkeit berechnete sich die Extinktion  $E_2$  nach der Beziehung

$$(1) \quad E_2 = \log \frac{1}{T_2} + 2,$$

die über das LAMBERT-BEERSche Gesetz

$$(2) \quad E_2 = \epsilon_2 \cdot c \cdot d$$

mit den bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{287,5 \text{ m}\mu}$  und  $\epsilon_{244,0 \text{ m}\mu}$  die Bestimmung der molaren Konzentration  $c$  erlaubte.

Tab.1 Bestimmung der Konzentration an  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  über die molaren Extinktionskoeffizienten.

Nr.	$\lambda$ [m $\mu$ ]	$T_\lambda$ [%]	d [cm]	$E_\lambda$	$\epsilon_\lambda$ [mol $^{-1}$ .l.cm $^{-1}$ ]	$c \cdot 10^4$ [mol.l $^{-1}$ ]	$\text{NH}_4\text{TcO}_4$ [mg/100ml]
1		85,6	0,200	0,068		1,47	2,66
2		73,1	0,400	0,134		1,45	2,63
3	287,5	68,1	0,501	0,167	$2,31 \cdot 10^3$	1,44	2,61
4		45,7	1,002	0,340		1,47	2,66
5		66,9	0,200	0,175		1,44	2,61
6		43,8	0,400	0,359		1,48	2,67
7	244,0	36,2	0,501	0,441	$6,08 \cdot 10^3$	1,45	2,63
8		12,5	1,002	0,903		1,48	2,68

Nach Tab.1 ergibt sich aus der Konzentrationsbestimmung, daß im Mittel in 100 ml Lösung  $2,64 \pm 0,01$  mg  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  enthalten sind. Da obiger Einwaage zufolge sich in 100 ml Lösung  $2,71 \pm 0,01$  mg Substanz befanden, wäre die Differenz von  $0,07 \pm 0,02$  mg evtl. als Verunreinigung anzusehen; sie betrüge nicht mehr als 2 bis 3 Gew.-%.

Welcher Art die Verunreinigungen im gelieferten Ammoniumpertechnetat sind, ließ sich nicht feststellen.

#### B. Röntgenometrische Bestimmung der Gitterkonstanten.

Die Alkali- und Ammoniumsalze der Pertechnetiumsäure sind mit den entsprechenden Salzen der Perrheniumsäure isomorph.  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ ,  $\text{KTcO}_4$  und  $\text{AgTcO}_4$  bilden nach ZACHARIASEN<sup>(22)</sup> ein tetragonal raumzentriertes Gitter und kristallisieren in der  $\text{CaWO}_4$ -Struktur. Die Gitterkonstanten dieser Salze sind in der Literatur noch nicht angegeben. Da nach den spektralphotometrischen Untersu-

chungen auch ein struktureller Vergleich von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  aufschlußreich sein konnte, wurden die Gitterkonstanten des  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  bestimmt.

Diese und die später erwähnten Kristall-Feinstrukturuntersuchungen wurden mit dem Röntgengerät Kristalloflex IV der Firma Siemens u. Halske ausgeführt. Wegen der geringen Substanzmengen der Technetium-Präparate konnten keine Goniometer-, sondern ausschließlich Kamera-Aufnahmen nach DEBYE-SCHERRER angefertigt werden, wobei eine große Zylinderkammer mit 114,6 mm Durchmesser benutzt wurde. Sie ergab einen größeren Abstand der Interferenzlinien und verringerte die Gefahr einer Filmschwärzung durch die  $\beta^-$ -Strahlung des Technetiums. Die Proben wurden in Markröhrchen aus Spezialglas von 0,3 mm Durchmesser eingeschmolzen. Der Substanzbedarf betrug etwa 0,1 mg. Als Röntgenfilm diente hauptsächlich der "Mikrotest"-Film der Firma Schleußner. Seine Feinkörnigkeit führt zu einem günstigen Schwärzungsverhältnis zwischen Linien und Untergrund und gestattete eine untergrundschwächere Photometrierung der Röntgendiagramme. Soweit die Ermittlung von Gitterkonstanten erforderlich war, wurde zu ihrer genaueren Bestimmung die asymmetrische Methode nach STRAUMANIS angewandt.

Die in den Auswertungstabellen angeführten Glanzwinkel ( $\vartheta$ )-Werte sind nicht korrigiert, da nach der Absorptionskorrektur-Formel von BRADLEY und JAY (23)

$$(3) \quad \Delta \vartheta = \frac{S}{2R} \left( 1 - \frac{R}{F} \right) \frac{\sin \vartheta \cdot \cos \vartheta}{\vartheta}$$

bei dem Kammerradius  $R = 57,3 \text{ mm}$   $\Delta \vartheta$  vernachlässigbar ist.

$S$  ist der Radius des Präparatstäbchens und  $F$  der Abstand zwischen Fokus und Präparat.

In Tab.2 ist die Auswertung des Pulver-Diagramms von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  wiedergegeben. Die Indizierung der Interferenzlinien erfolgte in Anlehnung an die Strukturbestimmungen der Alkaliperrhenate und -perjodate nach BEINTEMA (24).

Tab.2 Auswertung der asymmetrischen Pulver-Aufnahme von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ .

Nr.	$\vartheta^\circ$	Int.	$\sin^2\vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l
1	8,32	9	0,0209	0,0210	1 0 1
2	12,70	10	0,0483	0,0482	1 0 3
3	13,41	4	0,0538	0,0544	0 0 4
4	15,45	6	0,0710	0,0707	2 0 0
5	17,67	3	0,0921	0,0918	2 1 1
6	18,61	2	0,1018	0,1026	1 0 5
7	20,20	2	0,1192	0,1189	2 1 3
8	20,69	7	0,1248	0,1251	2 0 4
9	22,17	3	0,1424	0,1414	2 2 0
10	23,31	4	0,1566	0,1576	1 1 6
11	24,57	4	0,1729	0,1733	2 1 5
12	25,91	7	0,1909	0,1903	3 1 2
13	26,27	3	0,1959	0,1957	2 2 4
14	29,60	2	0,2440	0,2440	3 0 5
15	30,24	3	0,2536	0,2548	2 1 7
16	30,75	2	0,2614	0,2603	3 2 3
17	32,33	4	0,2860	0,2881	2 0 8
18	33,14	5	0,2989	0,2990	3 1 6
19	35,24	4	0,3329	0,3317	3 3 2
20	35,57	2	0,3384	0,3371	4 0 4

Aufnahme-Bedingungen:  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, 35 KV, 20 mA, Belichtungszeit 22 Stunden, Markröhrchen-Durchmesser 0,30 mm.

Die angegebenen Intensitäten sind geschätzt, indem der intensivsten Interferenzlinie die Zahl 10 und der schwächsten die Zahl 1 zugeteilt wurde.

Aus der quadratischen Form für das tetragonale Kristallsystem

$$(4) \quad \sin^2 \vartheta = \frac{h^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2)$$

wurde mit den beobachteten  $\sin^2 \vartheta$ -Werten und den zugehörigen Indizes das Achsenverhältnis zu

$$\frac{a}{c} = 0,4384 \pm 0,0002$$

bestimmt. Durch Einsetzen dieses Wertes in Gleichung (4) ergab sich die Gitterkonstante  $a$  im Mittel zu

$$a = 5,799 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

Damit errechnet sich die Gitterkonstante  $c$  zu

$$c = 13,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Aus der makroskopisch bestimmten Dichte  $\rho$  des  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  von  $2,73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  erhält man die Zahl der in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle  $n$  nach der Beziehung

$$(5) \quad n = \frac{N_L \cdot a^2 \cdot c \cdot \rho}{M}$$

wenn  $N_L$  die Loschmidtsche Zahl,  $a^2 \cdot c = V$  das Volumen der Elementarzelle und  $M$  das Molekulargewicht des  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  ist. Mit den eingesetzten Zahlenwerten ergibt sich

$$n = \frac{6,025 \cdot 33,62 \cdot 13,23 \cdot 2,73}{181,02} = 4,04$$

$$n \approx 4$$

in Übereinstimmung mit der für die Elementarzelle des  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  gefundenen Molekelzahl.

Tab.3 Strukturdaten des  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$

Substanz	a [Å]	c [Å]	a/c	V [Å <sup>3</sup> ]	n	rönt. [g.cm <sup>-3</sup> ]
$\text{NH}_4\text{TcO}_4$	5,799	13,23	0,4384	444,7	4	2,70
$\text{NH}_4\text{ReO}_4$	5,871	12,942	0,4536	446,1	4	3,99

Auch strukturell sind die beiden Salze einander sehr ähnlich. Die Volumina der Elementarzellen sind nahezu gleich. Die Zelle des  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  ist etwas schmaler und höher als die des  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ .

### III. Cyanotechnetat (IV) =====

Nach den bisher bekannten chemischen Eigenschaften des Technetiums und Rheniums scheinen die beiden Elemente sich u. a. deutlich in der Stabilität der Oxydationsstufe +5 zu unterscheiden. Bemerkenswert ist hier besonders die Darstellbarkeit des relativ beständigen Rhenium(V)-chlorids  $\text{ReCl}_5$  durch Reaktion von  $\text{Re}_2\text{O}_7$  mit  $\text{CCl}_4$  im Bombenrohr bei 400° C. Wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, entsteht aus  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  unter den gleichen Bedingungen Technetium(IV)-chlorid  $\text{TcCl}_4$ . Da bei der analogen Reaktion anderer Metalloxide sich jeweils die Höchstchloride bilden, ist anzunehmen, daß  $\text{TcCl}_4$  das höchste Chlorid des Technetiums ist. Weitere Verbindungen des fünfwertigen Rheniums sind  $\text{K}_2[\text{ReOCl}_5]$  und die Cyano-Komplex-Ionen  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$  und  $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$ .

Trotz mancher Bemühungen, Verbindungen des Technetiums der Ladungsstufe +5 darzustellen, gelang bisher nur FERGUSSON und NYHOLM<sup>(11)</sup> die Isolierung des braunen Diarsin-Chelats  $[\text{Tc}(\text{Diarsin})_2\text{Cl}_4]\text{ClO}_4$  mit fünfwertigem Zentralatom, dessen analoge Rhenium-Verbindung schon länger bekannt ist. Der von CROUTHAMEL<sup>(8)</sup> durch Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen mit Thiocyanat in schwefelsaurer Lösung erhaltene rote Thiocyanato-Komplex mit angeblich fünfwertigem Technetium ist bisher nicht in Substanz dargestellt und näher untersucht worden. Seine chemische Zusammensetzung ist unbekannt.

Auf Grund des ansonsten weitgehend analogen chemischen Verhaltens von Technetium und Rhenium erschien der aufgezeigte Unterschied in der Stabilität der Ladungsstufe +5 einer weiteren Untersuchung wert. Die relativ leichte Darstellbarkeit des  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ions legte nahe zu versuchen, die entsprechende Technetium-Verbindung zu gewinnen.

#### A. Darstellung des Oxocyanorhenat(V)-Ions $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ .

Da analoge Verbindungen homologer Elemente sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften besitzen, ergibt sich die Möglichkeit, durch vergleichende Untersuchungen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung neuer Verbindungen zu ziehen. Um die Eigenschaften des noch darzustellenden Technetium-Cyano-Komplexes mit denen des Rhenium(V)-Cyano-Komplexes direkt vergleichen zu können, wurde zunächst  $\text{Na}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  nach bekanntem Verfahren<sup>(25)</sup> präpariert.

Eine Lösung von 1 g  $\text{NaReO}_4$  und 0,7 ml 96%-igem  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in 30 ml Wasser wurde etwa 24 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, die orange-farbene Lösung auf das halbe Volumen eingeeengt und mit



Äthanol versetzt, wobei sich eine braunrote, ölige Flüssigkeit abschied. Obwohl diese mehrfach im Schütteltrichter mit 70%igem Äthanol zur Entfernung noch gelöster Verunreinigungen behandelt wurde, konnte ein für optische Untersuchungen hinreichender Reinheitsgrad nicht erzielt werden. Besonders war die Beseitigung von überschüssigem NaCN schwierig. Nach KLEMM und FRISCHMUTH<sup>(20)</sup> wurde deshalb die konzentrierte wässrige Lösung des Komplex-Salzes zur Abscheidung des Thallium(I)-Salzes mit einer gesättigten  $\text{TlNO}_3$ -Lösung versetzt. Beim Erkalten des eingeeengten Lösungsgemisches kristallisierten gelbrote Nadeln aus, die sich durch mehrfaches Umkristallisieren aus Wasser vorzüglich reinigen ließen.

#### B. Versuche zur Darstellung von Cyanotechnetat.

Entsprechend der Darstellung des  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ -Komplexions wurden in 15 ml einer  $1,5 \cdot 10^{-4}$  molaren wässrigen  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Lösung 10 mg NaCN und 0,2 ml 96%iges  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gelöst und die Lösung 15 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, um nach der formalen Reaktionsgleichung



den möglichen Umsatz zur Bildung des dem  $\text{Na}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  analogen Natrium-dioxotetracyanotechnetat(V) zu erzielen. Die spektralphotometrische Untersuchung der Lösung ergab, daß bei etwa 376 m $\mu$  ein Absorptionsmaximum vorlag. Im kürzerwelligen Bereich konnte das Spektrum nicht registriert werden, weil  $\text{N}_2\text{H}_4$  und NaCN hier selbst stark absorbieren.

Auch die Anwendung anderer Reduktionsmittel wie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  führte zu störenden Absorptionen, so daß ein Vergleich des Spektrums des vermuteten Cyanotechnetat-Komplexes mit dem des  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ions nur in einem eng begrenzten Wellenlängenbereich möglich war.

Nach MORGAN und DAVIES<sup>(25)</sup> läßt sich  $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  durch Auflösung von frisch gefälltem  $\text{ReO}_2$ -Hydrat in heißer, wässriger KCN-Lösung in Gegenwart von Sauerstoff darstellen. Auf das  $\text{TcO}_2$ -Hydrat übertragen, sollte, so hofften wir, diese Methode eher zur Gewinnung der analogen Technetium-Verbindung führen.

Zur Darstellung von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat wurden 4,43 mg  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  in 1 bis 2 ml Wasser gelöst und die Lösung mit wenigen Tropfen konz. Salzsäure angesäuert. Unter allmählicher Zugabe von 9,4 mg gekörnten Zinks wurde das Pertechnetat bei schwacher Wasserstoffentwicklung reduziert. Die anfänglich farblose Lösung färbte sich dabei gelb und war schließlich gelbbraun. Auf Zusatz weiterer Tropfen konz. Salzsäure wurde sie nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad grasgrün und zeigte die bekannte Absorption von  $\text{H}_2[\text{TcCl}_6]$  bei 610 m $\mu$ . Mit Ammoniak-Lösung trat eine voluminöse Fällung von dunkelbraunem  $\text{TcO}_2$ -Hydrat auf, die abzentrifugiert, zunächst mit  $\text{NH}_3$ -haltigem und anschließend mehrfach mit dest. Wasser ausgewaschen wurde.

Bemerkenswert ist die bei der Fällung des  $\text{TcO}_2$ -Hydrats meistens beobachtete Erscheinung, daß die über dem Niederschlag stehende Lösung hellrot bis tiefviolett gefärbt war. Sie hat eine Absorptionsbande bei 475 m $\mu$ . Wahrscheinlich beruht die auffällige Färbung auf der Bildung einer kolloidalen  $\text{TcO}_2$ -Hydrat-Lösung.

Das frisch gefällte und gereinigte Oxydhydrat wurde mit 1 bis 2 ml

einer etwa 1 molaren wässrigen KCN-Lösung behandelt. Schon bei Zimmertemperatur löste sich gleich nach Zugabe der KCN-Lösung der größte Teil unter Bildung einer dunkelweinroten Lösung auf. Erst nach ungefähr einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad nahm sie eine sattgelbe Farbe an und absorbierte auch in stark verdünnter Lösung intensiv bei 380 mμ.

Da ebenfalls die Anwendung von  $N_2H_4 \cdot H_2O$  als Reduktionsmittel zu einer Absorptionsbande bei etwa 380 mμ geführt hatte, lag die Vermutung nahe, daß diese Bande einem Cyano-Komplex des Technetiums zuzuordnen ist.

Auch nach mehrstündiger Einwirkung der heißen KCN-Lösung auf die  $TcO_2$ -Hydrat-Fällung blieb ein Teil des Bodenkörpers ungelöst. Da der ausgewaschene, unlösliche Bestandteil sich auch nicht merklich in konz. Salzsäure löste und erst auf Zusatz von Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxid in Lösung ging, wurde angenommen, daß elementares Technetium vorlag. Eine Röntgen-DEBYE-Aufnahme des ausgewaschenen Rückstandes bestätigte die Erwartung (Abb.5)

Das vom unlöslichen Rückstand erhaltene DEBYE-Diagramm zeigt die gleiche Interferenzlinien-Anordnung und -Intensität wie die Aufnahme vom metallischen Rhenium. Da Technetium wie Rhenium in der hexagonal dichtesten Kugelpackung kristallisiert und die Gitterkonstanten der beiden Elemente sich nur wenig unterscheiden ( Tc:  $a = 2,735 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,387 \text{ \AA}$  ; Re:  $a = 2,755 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,449 \text{ \AA}$  ), entspricht dieser Befund der Erwartung. Auf Grund der quadratischen Form für das hexagonale Kristallsystem

$$(6) \quad \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ \frac{3}{4} ( h^2 + k^2 + hk ) + \frac{a^2}{c^2} l^2 \right]$$

ist wegen der kleineren Gitterkonstanten des Technetiums eine

Verschiebung seiner Interferenzlinien gegenüber den gleichindizierten Linien des Rheniums zu größeren  $\vartheta$ -Werten festzustellen.

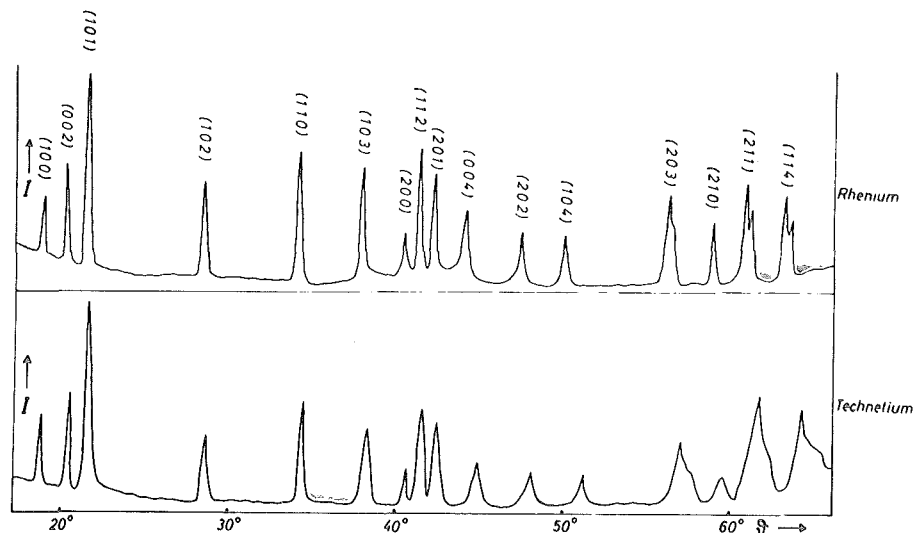


Abb.5 Photometerkurven der DEBYE-Diagramme von metall. Rhenium und dem zu identifizierenden Rückstand (Tc-Metall). Die den Interferenz-Maxima zugehörigen Indizes sind jeweils angeschrieben.

Die Darstellung von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat durch Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen mit Zink und Salzsäure liefert also kein reines Produkt. Die Reduktion führt teilweise zum elementaren Technetium. Unter den angegebenen Reduktionsbedingungen wurden etwa 16% der eingewogenen Menge an Technetium zum Element reduziert.

Es ist noch zu erwähnen, daß die in der Literatur mehrfach vermerkte Unlöslichkeit des metallischen Technetiums in ammoniakalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht beobachtet werden konnte. Selbst in verdünnten Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (<3%ig) und Ammoniakwasser war eine deutliche Auflösung des Technetiums zu bemerken, die durch den spektralphotometrischen Nachweis des  $\text{TcO}_4^-$ -Ions in der Lösung bewiesen wurde. Im Unterschied zum Rhenium verläuft die Auflösung allerdings etwas langsamer.

Nach COBBLE<sup>(26)</sup> läßt sich relativ reines  $\text{TcO}_2$ -Hydrat durch Elektrolyse einer wässrigen  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$ -Lösung gewinnen. Da auf diese Weise die bei der Reduktion mit Zink auftretenden Verluste an Tc hätten vermieden werden können, wurde versucht, durch elektrolytische Zersetzung einer  $1,4 \cdot 10^{-3}$  molaren neutralen, wässrigen Lösung von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  bei etwa  $60^\circ\text{C}$  und 3 Volt zwischen Platin-Elektroden  $\text{TcO}_2$ -Hydrat abzuscheiden. Innerhalb von 2 Stunden hatte sich auf der Kathode ein schwarzbrauner Beschlag gebildet, der sich wegen seiner Grobkörnigkeit jedoch nur sehr schwer in heißer Alkalicyanid-Lösung unter Bildung des Cyanotechnetat-Komplexes löste. Für die folgenden Darstellungen des Komplexes wurde deshalb das durch Reduktion von Pertechnetat mit Zink gewonnene, leicht lösliche  $\text{TcO}_2$ -Hydrat verwendet und entstandenes elementares Tc vor der Fällung des Oxydhydrats abzentrifugiert.

### C. Thallium-cyanotechnetat(IV).

#### 1. Darstellung.

Die Bildung des Cyanotechnetat-Komplexes aus  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und Alkalicyanid-Lösung setzte eine relativ hohe  $\text{CN}^-$ -Ionenkonzentration voraus, so daß die Komplex-Ionen in Lösung durch Überschuß von Alkalicyanid und dessen Hydrolyseprodukte Alkalihydroxid und -formiat verunreinigt waren. Zur Abscheidung und Reinigung des Komplexes in Form eines relativ schwerlöslichen Salzes konnten naturgemäß nur solche Kationen verwendet werden, die nicht auch mit den Verunreinigungen Niederschläge ergaben. Neben  $\text{Rb}^+$ - und  $\text{Cs}^+$ -Ionen boten sich besonders  $\text{Tl}^+$ -Ionen an, da sie oftmals die Reihe der Löslichkeit der Salze, die vom Kalium über Rubidium und Cäsium zu laufend schwerer löslichen Salzen führt, fortsetzen. Außerdem teil

einwertiges Thallium mit den Alkali-Metallen die Fähigkeit, gerade mit komplexen Anionen gut kristallisierende Salze zu bilden<sup>(27)</sup>.

Mit  $\text{Rb}^+$ - oder  $\text{Cs}^+$ -Ionen konnte aus konz. Cyanotechnetat-Lösungen das Komplex-Salz nicht abgeschieden werden. Dagegen trat bei Zugabe einer wässrigen, gesättigten  $\text{TlNO}_3$ -Lösung allmählich ein orange-gelber, deutlich kristalliner Niederschlag auf. Er wurde abzentrifugiert, wegen merklicher Wasserlöslichkeit zunächst mit  $\text{TlNO}_3$ -Lösung und schließlich mehrfach mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Reinigung wurde der Niederschlag in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Exsikkator langsam eingeengt. Auf diese Weise konnte die Substanz in dunkelbraunen, spießigen Kristallen mit blauschwarzem Oberflächenglanz gewonnen werden. Bezogen auf die Einwaage an  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  und die später begründete Formel des Thalliumcyanotechnetats betrugen die Ausbeuten an gereinigter Substanz 40 bis 50 %.

## 2. Absorptionsspektren.

Um das in Kristallen gewonnene Komplex-Salz hinsichtlich seiner Reinheit, Zusammensetzung und Struktur zu untersuchen, wurden die Absorptionsspektren im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich aufgenommen. In folgender Abbildung ist das I.R.-Spektrum der Verbindung mit dem des  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  wiedergegeben. Beide Komplexe haben analoge Absorptionsbanden. Sieht man von den Wasserabsorptionen bei  $3460$  und  $1630\text{ cm}^{-1}$  ab, so verbleiben jeweils zwei scharfe Banden, die analogen Molekülschwingungen zugeordnet werden dürfen. Die Absorptionen bei  $2050$  bzw.  $2125\text{ cm}^{-1}$  werden durch die CN-Valenz-Schwingungen hervorgerufen, während

die Banden im längerwelligen Bereich bei 905 bzw. 780  $\text{cm}^{-1}$  der Tc-O- bzw. Re-O-Schwingung zuzuschreiben sind.

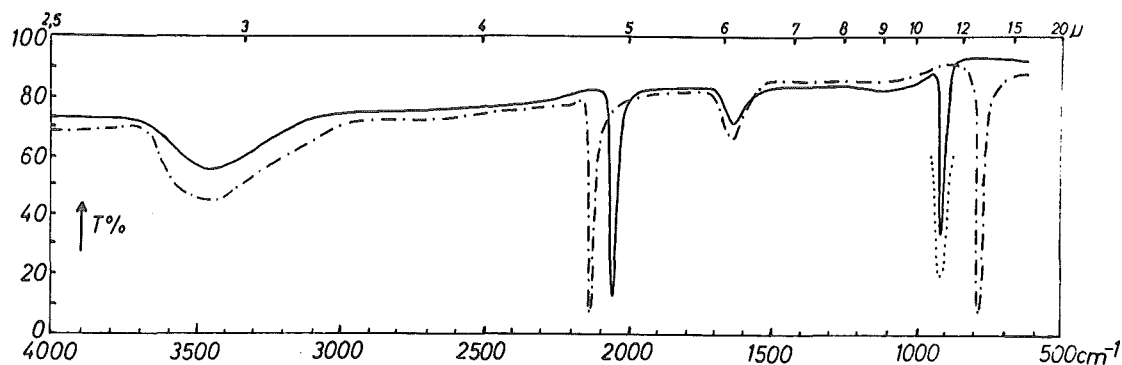


Abb. 6 I.R.-Spektrum des Thallium-cyanotechnetats (ausgezogen) und des  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  (strichpunktiert). Einwaagen 1,6 mg.

Die letzteren Zuordnungen dürfen deshalb als zutreffend angesehen werden, weil  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und  $\text{ReO}_2$ -Hydrat ebenfalls bei den angegebenen Wellenzahlen absorbieren. Die Absorption des  $\text{TcO}_2$ -Hydrats ist durch die punktiert gezeichnete Bande angedeutet. Den I.R.-Spektren zufolge ist anzunehmen, daß der Cyanotechnetat-Komplex nicht nur CN-Gruppen, sondern auch Sauerstoff koordinativ gebunden enthält. Entsprechend dem Oxocyanorhenat-Komplex liegt danach in der dargestellten Verbindung ein Thallium-oxo- bzw. -hydroxocyanotechnetat vor. Die Anwesenheit weiterer Liganden, z. B.  $\text{CO}_3$ -Gruppen, im Komplex ist unwahrscheinlich, da sie das Auftreten zusätzlicher Banden bedingt hätten.

Die Spektren des Technetium- und Rheniumcyano-Komplexes im sichtbaren und ultravioletten Bereich sind in Abb. 7 dargestellt. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen I.R.-Aufnahmen zeigen diese Spektren der beiden Komplex-Ionen erhebliche Unterschiede; eine Ähnlichkeit ist nicht festzustellen. Das Cyanotechnetat-Ion hat drei deutliche Banden. Die im sichtbaren Spektralbereich bei

462  $\mu$  liegende Bande verursacht die gelbe Färbung der Lösung. Die stärkste Absorption tritt bei 380  $\mu$  auf. Das Maximum der kurzwelligsten Bande befindet sich bei 212  $\mu$ .

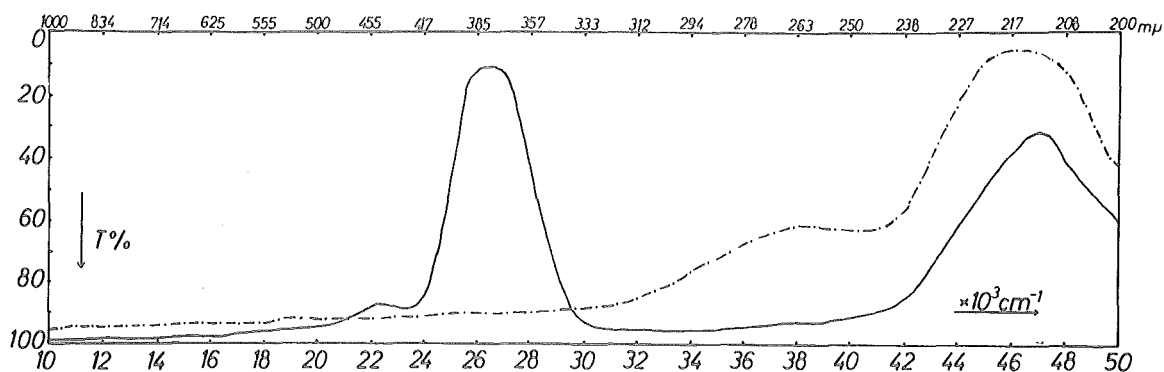


Abb.7 Absorptionsspektren einer  $2,3 \cdot 10^{-5}$  molaren wässrigen Thalliumcyanotechnetatlösung (ausgezogen) und einer  $6,8 \cdot 10^{-5}$  molaren wässrigen  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ -Lösung (strichpunktiert). Wirksame Schichtdicke 1,002 cm.

Eine Deutung der Elektronenbanden-Spektren ist wegen der Vielfalt der Molekülanregungsmöglichkeiten meistens weniger gewiß als die der I.R.-Spektren. Doch ist wahrscheinlich die Bande bei 462  $\mu$  auf Übergängen der nicht an der Bindung beteiligten Elektronen des Technetiums zurückzuführen. Die 380  $\mu$ -Absorption wird Übergängen der Bindungselektronen zwischen CN-Liganden und Zentralatom und die Absorption bei 212  $\mu$  Übergängen innerhalb der Liganden zuzuordnen sein. In Übereinstimmung mit der letzteren Zuordnung absorbiert auch die wässrige Lösung des Cyanorhenat-Komplexes stark im kurzwelligen Spektralbereich bei 216  $\mu$ . Die auf Grund der I.R.-Spektren vermutbare analoge Zusammensetzung der Cyano-Komplexe des Rheniums und Technetiums ist also durch die unterschiedlichen U.V.-Spektren wieder anzuzweifeln.



### 3. Röntgenometrische Kristallstruktur-Untersuchung.

Zur weiteren Charakterisierung des Thallium-cyanotechnetats wurde von der Verbindung das Pulver-Diagramm nach DEBYE-SCHERRER unter den auf S. 14 beschriebenen Bedingungen aufgenommen. Da die Interferenzlinien für Glanzwinkelwerte über  $32^{\circ}$  zu schwach waren, um genau genug vermessen zu werden, wurde eine symmetrische Aufnahme angefertigt. In der folgenden Tab. 4 sind die Ausmessungen des Diagramms und die berechneten Glanzwinkel angegeben.

Tab. 4 Auswertung der DEBYE-SCHERRER-Aufnahme des Thallium-cyanotechnetat-Komplexes.  $l_1$  und  $l_2$  sind die von einem bestimmten Maßstabsnullpunkt aus gemessenen Abstände der Interferenzlinien links bzw. rechts vom Austrittspunkt der Röntgen-Strahlung.

Aufnahme-Bedingungen:  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung, 35 KV, 20 mA, Belichtungszeit 15 Stunden, Markröhrendurchmesser 0,30 mm.

Nr.	Int.	$l_1$ [mm]	$l_2$ [mm]	$l_1 + l_2$ [mm]	$\vartheta^{\circ}$
1	3	84,62	120,65	205,27	9,01
2	2	82,91	122,26	205,17	9,84
3	8	80,61	124,58	205,19	10,99
4	10	79,32	125,90	205,22	11,65
5	4	77,69	127,52	205,21	12,46
6	3	76,83	128,44	205,27	12,90
7	2	75,56	129,63	205,19	13,52
8	3	74,62	130,64	205,26	14,01
9	4	73,04	132,24	205,28	14,80
10	2	72,30	132,91	205,21	15,15
11	4	71,93	133,29	205,22	15,34
12	1	71,23	134,05	205,28	15,71
13	4	70,50	134,73	205,23	16,06
14	2	69,58	135,73	205,31	16,56

Fortsetzung der Tab.4

Nr.	Int.	$l_1$ [mm]	$l_2$ [mm]	$l_1 + l_2$ [mm]	$\vartheta^\circ$
15	2	69,01	136,18	205,19	16,79
16	4	68,84	136,33	205,17	16,87
17	1	67,71	137,59	205,30	17,47
18	1	66,12	139,10	205,22	18,25
19	2	63,93	141,30	205,23	19,34
20	1	62,67	142,61	205,28	19,99
21	3	61,33	143,92	205,25	20,65
22	3	59,66	145,57	205,23	21,48
23	5	58,43	146,75	205,18	22,08
24	1	57,23	147,96	205,19	22,68
25	2	56,00	149,18	205,18	23,30
26	3	54,19	150,98	205,17	24,30
27	2	47,75	157,44	205,19	27,42
28	1	46,38	158,79	205,17	28,10
29	1	45,70	159,47	205,17	28,44
30	1	41,80	163,33	205,13	30,38
31	1	39,72	165,43	205,15	31,43

Eine befriedigende Indizierung der berechneten Glanzwinkel gelang weder für das kubische noch für das tetragonale und hexagonale Kristallsystem, so daß das Kristallgitter des Komplexsalzes einem niedriger symmetrischen System angehören dürfte. Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wird deshalb die röntgenographische Vermessung von Einkristallen erforderlich sein.

Da analoge Verbindungen des Technetiums und Rheniums oftmals isomorph sind, und umgekehrt Isomorphie den Schluss auf analoge chemische Zusammensetzung erlauben kann, wurde ebenfalls vom

$\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  unter den gleichen Bedingungen ein Pulver-Diagramm nach DEBYE-SCHERRER aufgenommen und mit dem des Thallium-cyano-technetat verglichen (Abb.8).

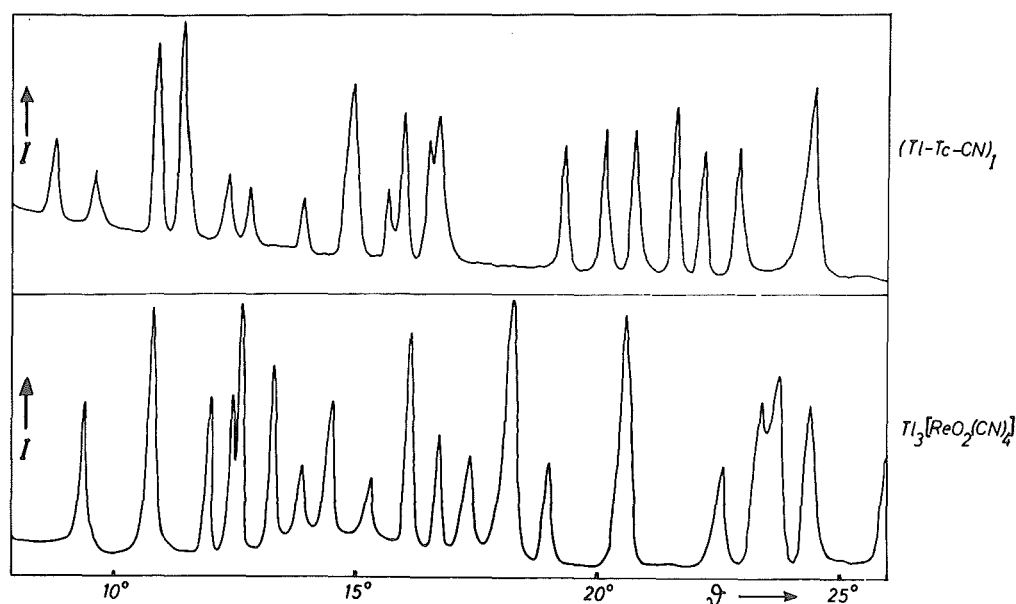


Abb.8 Photometerkurven der DEBYE-Filme von Thallium-cyanotechnetat  $(\text{Tl-Tc-CN})_I$  und  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ .

Anordnung und Intensität der Interferenzlinien der beiden Cyano-Komplexe sind völlig verschieden; eine Ähnlichkeit im Gitterbau besteht nicht, Isomorphie ist also ausgeschlossen.

#### 4. Ladungszahl des Technetium-Zentralatoms.

Die auf S.21 beschriebene Farbänderung des Reaktionsgemisches von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und KCN-Lösung von weinrot nach gelb beim Erhitzen auf dem Wasserbad hätte wegen der Gegenwart von Luft-Sauerstoff mit einer Oxydation des anfänglich vierwertigen Technetiums verbunden sein können, da ja  $\text{ReO}_2$ -Hydrat unter den gleichen Bedingungen das Komplex-Ion  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$  mit fünfwertigem Re bildet.

Das Ergebnis der spektralphotometrischen Untersuchung der Farbänderung ist in Abb.9 dargestellt.

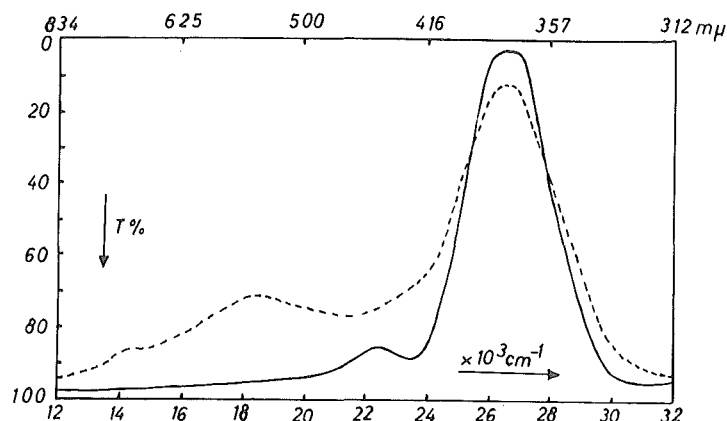


Abb.9 Absorptionsspektren der Reaktionslösung von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und KCN-Lösung vor dem Erhitzen (unterbrochen) und nach dem Erhitzen (ausgezogen). Die Konzentration an Tc und die wirksame Schichtdicke sind bei beiden Lösungen gleich.

Schon in der nicht erhitzten, weinroten Lösung ist das Absorptionsmaximum bei 380 mμ deutlich ausgeprägt. Zusätzlich treten noch Banden bei 540 und 700 mμ auf. Die nach dem Erhitzen erhaltene gelbe Lösung absorbiert im Sichtbaren nur noch bei 462 mμ; die 380 mμ-Bande ist trotz gleicher Konzentration an Technetium bedeutend stärker geworden.

Die weinrote Reaktionslösung ergab auf Zusatz einer gesättigten  $\text{TlNO}_3$ -Lösung ebenfalls eine kristalline Fällung, die aber nicht orange-gelb, sondern braun gefärbt war. Nach dem Reinigen durch Umkristallisieren wurde auch sie i.r.-spektroskopisch untersucht.<sup>+</sup>

---

<sup>+</sup>Zur Unterscheidung sei diesem Thallium-cyanotechnetat die Bezeichnung  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  gegeben. Dementsprechend erhält der zuerst isolierte Komplex die vorläufige Formel  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$ .

Das Infrarot-Spektrum des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  ist mit dem bereits beschriebenen Spektrum des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  in Abb.10 dargestellt.

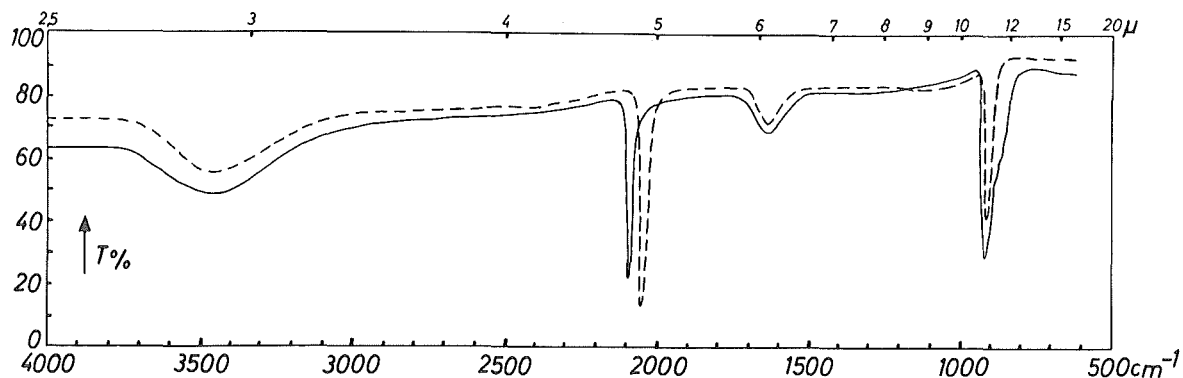


Abb.10 I.R.-Spektren der Thallium-cyanotechnetate  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  (ausgezogen) und  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  (unterbrochen). Einwaagen 1,6 mg.

Die CN-Valenzschwingungs-Bande des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  ist um mehr als  $50 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben, während die Lage der Tc-O-Schwingungsbande nahezu bei beiden Komplexen gleich ist. Bemerkenswert ist jedoch die Verbreiterung und Feinstruktur der Tc-O-Bande des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$ .

Die röntgenometrische Kristallstruktur-Untersuchung am  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  ergab, daß die Verbindung ein neues Gitter bildet, was auf Grund der I.R.-Aufnahme zu erwarten war. In Tab.5 ist die Ausmessung des Pulver-Diagramms wiedergegeben. Auch dieses Komplex-Salz kristallisiert wahrscheinlich in einem niedrigsymmetrischen Gitter, da eine Indizierung der Interferenz-Linien für das kubische, tetragonale und hexagonale Kristallsystem nicht gelang.

Bemerkenswerterweise konnte die hier beschriebene Verbindung  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  auch durch Zugabe von Äthanol zu einer wässrigen Lösung des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$ -Komplexes abgeschieden werden, wie sich durch röntgenometrische und i.r.-spektroskopische Untersuchung beweisen ließ.

Tab.5 Auswertung der symmetrischen Pulver-Aufnahme des  
(Tl-Tc-CN)<sub>II</sub>. Aufnahme-Bedingungen: Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung, 35 kV , 20 mA,  
Belichtungszeit 12 Stunden, Markröhrchen-Durchmesser 0,30 mm.

Nr.	Int.	$l_1$ [mm]	$l_2$ [mm]	$l_1 + l_2$ [mm]	$\vartheta^\circ$
1	3	73,37	110,59	183,96	9,31
2	1	71,56	112,41	183,97	10,21
3	5	70,72	113,20	183,92	10,62
4	1	69,34	114,62	183,96	11,32
5	10	68,74	115,22	183,96	11,65
6	2	68,05	115,93	183,98	11,97
7	4	66,63	117,35	183,98	12,68
8	2	66,07	117,89	183,96	12,96
9	2	65,40	118,59	183,99	13,30
10	2	64,81	119,23	184,04	13,61
11	2	64,22	119,86	184,08	13,91
12	2	63,50	120,55	184,05	14,26
13	2	63,10	120,94	184,04	14,46
14	2	62,50	121,60	184,10	14,78
15	2	61,90	122,17	184,07	15,07
16	3	61,30	122,76	184,06	15,37
17	3	60,69	123,27	183,96	15,65
18	4	59,70	124,25	183,95	16,14
19	1	59,25	124,71	183,96	16,37
20	2	57,18	126,83	184,01	17,41
21	3	55,29	128,76	184,05	18,37
22	3	52,77	131,22	183,99	19,61
23	1	51,05	132,97	184,02	20,48
24	3	50,21	133,83	184,04	20,91
25	2	49,27	134,77	184,04	21,38
26	2	48,46	135,61	184,07	21,79
27	1	47,63	136,43	184,06	22,20
28	3	46,46	137,57	184,03	22,78
29	3	45,65	138,40	184,05	23,21
30	3	44,05	140,03	184,08	24,00
31	1	40,87	143,19	184,06	25,58

Durch etwa 1-stündiges Erhitzen einer wässrigen, KCN-haltigen Lösung des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$ -Komplexes gelang andererseits die Überführung in den anfänglich dargestellten  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$ -Komplex, so daß zwischen beiden Verbindungen ein genetischer Zusammenhang besteht.

Diese Feststellung konnte ebenfalls zu der Vermutung Anlaß geben, daß die beiden Komplex-Salze sich durch die Ladungsstufe des Tc-Zentralatoms unterscheiden, und Technetium im  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  eine Oxydationsstufe  $> +4$  besitzt. Es bestand aber auch die Möglichkeit, daß  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  ein unvollständiges Reaktionsprodukt des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  im Hinblick auf die Zahl der an das Zentralatom angelagerten  $\text{CN}^-$ -Ionen war. Zur Entscheidung darüber, ob die Bildung des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  notwendig mit einer Oxydation des  $\text{Tc}^{+4}$  verbunden ist, wurde die Reaktion zwischen  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und KCN-Lösung in der in folgender Abb. 11 dargestellten Apparatur unter Ausschluß von Oxydationsmitteln, insbesondere von Luft-Sauerstoff, ausgeführt.

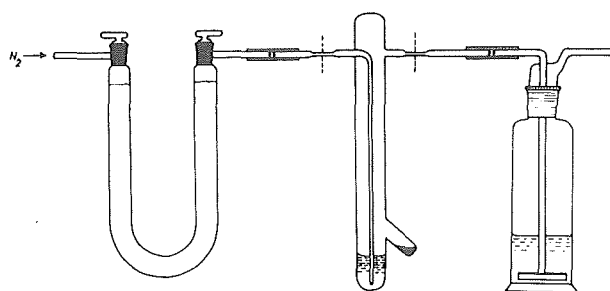


Abb. 11 Apparatur zur Darstellung des Cyanotechnetats unter Ausschluß von Sauerstoff.

Nachgereinigter Stickstoff mit einem angeblichen Sauerstoffgehalt von  $< 0,001 \%$  wurde zur Beseitigung restlichen Sauerstoffs bei

Zimmertemperatur durch ein U-Rohr geleitet, in dem sich ein hochaktiver Kupfer-Katalysator (BTS-Katalysator der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik A.G.) befand. Nach SCHÜTZE<sup>(28)</sup> gelingt mit Hilfe dieses Katalysators unter den vorliegenden Bedingungen die Beseitigung des Sauerstoffs bis auf 0,1 ppm.

Der vom Sauerstoff nahezu befreite Stickstoff durchspülte die im Reaktionsrohr befindliche, etwa 1 molare wässrige KCN-Lösung, um aus ihr und dem Rohr den Sauerstoff zu entfernen. In der Nase des Reaktionsrohres befand sich  $\text{TcO}_2$ -Hydrat, das durch mehrfaches Auswaschen sorgfältig gereinigt war. Die sich anschließende, alkalische  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lösung enthaltende Waschflasche verhinderte das gegenläufige Eindringen von Luft-Sauerstoff. Nach ungefähr 1-stündigem Durchleiten eines raschen Stickstoff-Stromes durch die Apparatur wurden Zu- und Ableitungsrohr bei den Verengungen abgeschmolzen, das  $\text{TcO}_2$ -Hydrat mit der KCN-Lösung aus dem nasenförmigen Ansatz herausgespült und die gebildete weinrote Lösung im abgeschlossenen Rohr auf dem Wasserbad erhitzt. Ohne eine beobachtbare Verzögerung trat allmählich der bekannte Farbumschlag nach sattgelb ein. Aus der erkalteten Lösung konnte mit  $\text{Tl}^+$ -Ionen ein gelber, kristalliner Niederschlag gefällt werden, dessen röntgenometrische und spektralphotometrische Untersuchung eindeutig das Vorliegen des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  bewiesen.

Nachweislich ist also kein Oxydationsmittel zur Bildung des Komplexes aus  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und KCN-Lösung erforderlich. Es darf deshalb angenommen werden, daß das Zentralatom Technetium in beiden Komplex-Salzen  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  und  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  die Ladungszahl +4 besitzt und  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  ein Zwischenprodukt bei der Anlagerung von  $\text{CN}^-$ -Ionen an  $\text{Tc}^{+4}$  ist.

Die folgenden Untersuchungen wurden am anfänglich dargestellten  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$ -Komplex vorgenommen.



## 5. Analyse.

Die für die Analyse an gereinigtem Thallium-cyanotechnetat vorhandene Substanzmenge betrug etwa 30 mg, so daß Mikro-Bestimmungsmethoden herangezogen werden mußten. Unter diesen konnten nur solche Verwendung finden, bei denen keine Gefahr einer radioaktiven Kontaminierung auf Grund der Flüchtigkeit mancher Technetium-Verbindungen bestand. Die Radioaktivität der Technetium-Präparate erlaubte andererseits eine relativ einfache quantitative Bestimmung des Elementes.

### a) Radiometrische Bestimmung des Technetium-Gehaltes.

Aktivitätsmessungen an festen Tc-Präparaten waren wegen der schwierigen Reproduzierbarkeit der Geometrie-Bedingungen nicht ratsam, zumal ja die maximale  $\beta^-$ -Energie des  $^{99}\text{Tc}$  nur 0,29 MeV beträgt. Es wurde deshalb die Aktivität wässriger Lösungen unter einem Festkörper-Zählrohr mit einer Fensterstärke von  $1,4 \text{ mg/cm}^2$  gemessen. Ein Flüssigkeitszählrohr konnte wegen des niedrigen Wirkungsgrades nicht verwendet werden.

Zur Konstanthaltung der geometrischen Meßbedingungen wurde mit einer Vollpipette jeweils 1 ml der zu untersuchenden Lösung in die kreisförmige Vertiefung (30 mm Durchmesser) einer Plexiglasscheibe gegeben, so daß die Oberfläche des Kreisausschnitts gleichmäßig benetzt war. Die Flüssigkeitsoberfläche hatte vom Zählrohrfenster einen Abstand von 10 mm. Die Meßspannung betrug 1500 Volt. Als Zählgerät diente das kleine Telefunken-Strahlungsmeßgerät Ms. Str. 473/1.

Zur Überprüfung der linearen Abhängigkeit der Aktivitätsrate von der Konzentration des gelösten Tc wurden verschieden konzentrier-

te wässrige Lösungen an  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  hergestellt und ihre Zählrate gemessen. Auf Grund der bekannten Molmasse von  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  konnte die molare Konzentration an Tc pro Aktivitätsrate unter den angegebenen Meßbedingungen bestimmt werden. Die Messungen und Ergebnisse sind in Tab.6 zusammengestellt.

Tab. 6 Berechnung der molaren Konzentration an Tc pro Aktivitätsrate (Konzentrationskoeffizient),

Nr.	Konz. $10^5$ Tc [mol.l <sup>-1</sup> ]	Impuls zahl	Meß dauer [min]	Aktivitäts rate [Imp.min <sup>-1</sup> ]	Konzentrations koeff. $10^8$ [mol.l <sup>-1</sup> .min.Imp <sup>-1</sup> ]
1	0,286	3816	53	72	3,97
2	0,716	4600	25	184	3,90
3	1,43	4524	12	377	3,80
4	2,15	4528	8	566	3,80
5	2,86	4506	6	751	3,81
6	3,58	4625	5	925	3,87
7	4,30	4452	4	1113	3,86
8	5,01	5064	4	1266	3,96
9	5,72	5860	4	1445	3,96
10	7,16	5739	3	1913	3,75

Im Mittel ergibt sich der Konzentrationskoeffizient zu

$$\underline{F_m = (3,87 \pm 0,03) \cdot 10^{-8} \text{ mol.l}^{-1} \cdot \text{min.Imp}^{-1}}$$

Die Abhängigkeit der Aktivitätsrate von der molaren Konzentration an Technetium zeigt Abb.12

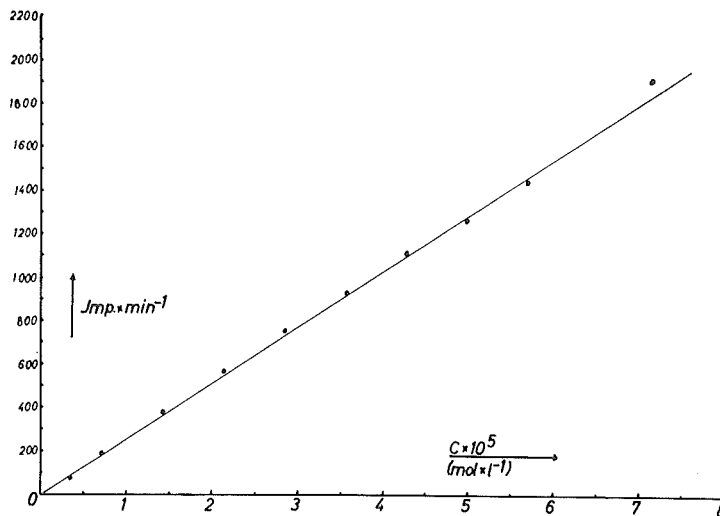


Abb.12 Darstellung der Aktivitätsrate als Funktion der Konzentration an Technetium.

Aus Tab.6 und Abb.12 folgt, daß sich die angegebenen Meßbedingungen hinreichend genau reproduzieren ließen, da zwischen der Tc-Konzentration und der Aktivitätsrate eine nahezu lineare Beziehung besteht.

Um den Tc-Gehalt im Thallium-cyanotechnetat zu bestimmen, wurden wässrige Lösungen verschiedener Komplex-Salzkonzentration angesetzt und ihre Aktivität unter den gleichen Bedingungen gemessen, wie sie für die  $NH_4TcO_4$ -Lösungen angegeben sind. Aus der mit der Einwaage bekannten Konzentration in Gramm pro Liter der Komplex-Lösung und der gemessenen Aktivitätsrate ließ sich über den oben berechneten Konzentrationskoeffizienten der Gew.-%-Gehalt an Tc im Thallium-cyanotechnetat bestimmen. Unter der Voraussetzung, daß ein einkerniger Cyano-Komplex des Technetiums vorlag, ergab sich außerdem aus der Einwaage m und der Molzahl n die Molmasse M nach

$$(7) \quad M = \frac{m}{n}$$

In Tab.7 sind die gemessenen und berechneten Werte angeführt.

Tab.7 Bestimmung der Molmasse des Thallium-cyanotechnetats und des Gehaltes an Technetium in Gew.-%.

Nr.	Konz. $10^3$ [g.l <sup>-1</sup> ]	Impuls zahl	Meß dauer [min]	Aktiv. rate [Imp.min <sup>-1</sup> ]	Konz. $10^5$ Tc [mol.l <sup>-1</sup> ]	Molmasse [g]	Gew.-% Tc
1	2,064	2950	50	59	0,228	905	10,93
2	3,228	6300	70	90	0,348	928	10,66
3	5,160	12835	85	151	0,584	884	11,19
4	6,455	5550	30	185	0,716	902	10,97
5	10,32	6160	20	308	1,19	866	11,42
6	12,91	5685	15	379	1,47	882	11,22
7	20,64	4824	8	603	2,33	884	11,19
8	25,81	7710	10	771	2,98	865	11,44
9	30,96	6419	7	917	3,55	872	11,34
10	51,62	4698	3	1566	6,06	852	11,61

Der Mittelwert der Molmasse des Thallium-cyanotechnetats ergibt sich zu

$$\underline{M = 884 \pm 7 \text{ g .}}$$

Der Gehalt an Technetium beträgt im Mittel

$$\underline{G = 11,2 \pm 0,1 \text{ Gew.-%.}}$$

b) Ermittlung der Kationenzahl über Leitfähigkeitsmessungen.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Komplexsalz-Lösungen wurde frühzeitig als geeignete Methode zur Aufklärung der

Konstitution und Zusammensetzung von Komplexverbindungen erkannt und schon von WERNER<sup>(29)</sup> in die Praxis der Komplexforschung eingeführt.

Die molare elektrische Leitfähigkeit der verdünnten wässrigen Lösung eines starken Elektrolyten ist hauptsächlich eine Funktion von Zahl und Ladung der in Lösung vorhandenen Ionen und hängt nur untergeordnet von der Ionenart ab. Durch folgende Betrachtung sei diese empirische Feststellung begründet.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  einer Elektrolyt-Lösung läßt sich nach SCHÄFER<sup>(30)</sup> durch die Beziehung

$$(8) \quad \kappa = z^+ \cdot e_0 \cdot \frac{N^+}{V} \cdot U^+ + z^- \cdot e_0 \cdot \frac{N^-}{V} \cdot U^-$$

darstellen, wenn  $z^+$  und  $z^-$  die Zahl der positiven bzw. negativen Ladungen (Wertigkeiten) der Kationen bzw. Anionen sind,  $e_0$  die elektrische Elementarladung bedeutet,  $N^+$  und  $N^-$  die gesamte Kationen- bzw. Anionenzahl im Volumen  $V$  [ $\text{cm}^3$ ] und  $U^+$  bzw.  $U^-$  die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations bzw. Anions ist.

Bezeichnet man weiterhin mit  $n_K$  bzw.  $n_A$  die Zahl der Kationen bzw. Anionen, in die ein Molekül eines starken Elektrolyten in wässriger Lösung dissoziiert, mit  $n$  seine Molzahl und mit  $N_L$  die LOSCHMIDTsche Zahl, so läßt sich für  $N^+$  und  $N^-$  schreiben

$$(9) \quad N^+ = n \cdot N_L \cdot n_K$$

$$(9a) \quad N^- = n \cdot N_L \cdot n_A$$

Gl.(9) und (9a) in (8) eingesetzt ergibt

$$(10) \quad \kappa = z^+ \cdot e_0 \cdot \frac{n}{V} \cdot N_L \cdot n_K \cdot U^+ + z^- \cdot e_0 \cdot \frac{n}{V} \cdot N_L \cdot n_A \cdot U^-$$

Zwischen  $\kappa$ , der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  und der Konzentration  $c$  [mol.cm<sup>-3</sup>] besteht der Zusammenhang

$$(11) \quad \Lambda_m = \frac{\kappa}{n} \cdot V.$$

Setzt man nun Gl.(11) in (10) ein, so erhält man für die molare Leitfähigkeit die Gleichung

$$(12) \quad \Lambda_m = z^+ \cdot e_0 \cdot N_L \cdot n_K \cdot U^+ + z^- \cdot e_0 \cdot N_L \cdot n_A \cdot U^-.$$

$e_0 \cdot N_L$  ist gleich der FARADAYSchen Konstanten  $F$ , so daß sich Gl.(12) vereinfacht zu

$$(13) \quad \Lambda_m = z^+ \cdot F \cdot n_K \cdot U^+ + z^- \cdot F \cdot n_A \cdot U^-.$$

Wegen der Elektroneutralität ist außerdem stets

$$(14) \quad z^+ \cdot n_K = z^- \cdot n_A,$$

darum erhält man aus Gl.(13) nach Zusammenfassung

$$(15) \quad \Lambda_m = z^+ \cdot n_K \cdot F (U^+ + U^-) \quad \text{oder}$$

$$(15a) \quad \Lambda_m = z^- \cdot n_A \cdot F (U^+ + U^-)$$

Da die Wanderungsgeschwindigkeiten verschiedener Kationen und Anionen (abgesehen von H<sup>+</sup>- und OH<sup>-</sup>-Ionen) von gleicher Größenordnung sind, wird die molare Leitfähigkeit im wesentlichen durch Zahl und Ladung von Kationen bzw. Anionen des Elektrolyten bestimmt.

Bei den vorliegenden Untersuchungen vereinfachten sich die Verhältnisse dadurch, daß nur einwertige Kationen und ein komplexes

Anion anzunehmen waren. Für diesen Fall läßt sich Gl.(15) weiter kürzen zu

$$(16) \quad \Lambda_m = n_K \cdot F (U^+ + U^-)$$

Bei etwa gleichen Wanderungsgeschwindigkeiten ist die molare Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte mit einwertigen Kationen und einem Anion also hauptsächlich von der Zahl der Kationen  $n_K$  abhängig.

Durch Messung der molaren Leitfähigkeit läßt sich deshalb nachweisen, wieviel Kationen das Komplex-Salz enthält, wenn seine Primärdissoziation vollständig, die Sekundärdissoziation des Komplexions aber vernachlässigbar ist. Da es sich bei dem Thallium-cyano-technetat um einen starken Elektrolyten handelt, darf in verdünnter Lösung vollständige Primärdissoziation vorausgesetzt werden. Die Sekundärdissoziation durfte man als geringfügig annehmen, da sich gerade Cyano-Komplexe durch relativ große Beständigkeit auszeichnen. Zur Bestimmung der Zahl der  $Tl^+$ -Ionen sollten sich daher Leitfähigkeitsmessungen eignen, besonders dann, wenn die Leitfähigkeit der Lösung in Abhängigkeit von der Komplexsalz-Konzentration gemessen und mit den entsprechenden Leitfähigkeitskurven bekannter Salze verglichen wurde.

Die Messungen erfolgten mit dem Wechselspannungs-Leitfähigkeitsmesser Modell CD M2 der Firma Radiometer. Als Meßzelle diente

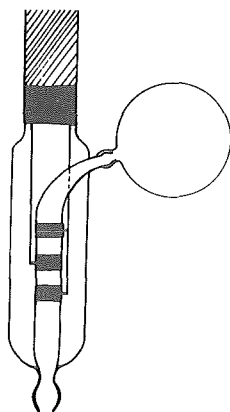


Abb.13 Pipetten-Meßzelle zur Leitfähigkeitsmessung.

eine sog. Pipetten-Elektrode, da sie besonders zur Leitfähigkeitsmessung kleiner Flüssigkeitsvolumina ( $\approx 0,5$  ml) geeignet ist. Ihren Aufbau zeigt Abb.13. Die Zellkonstante der Meßzelle wurde über die bekannten spezifischen Leitfähigkeitswerte verschieden konzentrierter KCl- und NaCl-Lösungen bei 18°C bestimmt (Tab.8).

Tab.8 Bestimmung der Zellkonstanten

Nr.	Salz	Konz. [mol.l <sup>-1</sup> ]	spez.Leitf. <sup>+</sup> $\kappa \cdot 10^3$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	Leitf. gemessen [mS]	Zellkonst. Z [cm]
1	NaCl	0,01	1,020	0,638	0,625
2	NaCl	0,10	9,20	5,73	0,622
3	NaCl	1,00	74,3	46,5	0,625
4	KCl	0,01	1,224	0,763	0,623
5	KCl	0,10	11,20	6,97	0,623
6	KCl	1,00	98,3	61,1	0,622

Im Mittel beträgt die Zellkonstante  $Z = \underline{0,623 \pm 0,001 \text{ cm}}$

Zur Leitfähigkeitsmessung befanden sich die jeweiligen wässrigen Salz-Lösungen in einem paraffinierten 10 ml-Becherglas, das in die Thermostatenflüssigkeit eintauchte. Abgesehen von der Zellkonstanten-Bestimmung wurden die Messungen bei 30°C ausgeführt. Die spezifische Leitfähigkeit des zur Lösung der Salze verwendeten tridestillierten Wassers lag bei  $10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Vor jeder

+

Aus "Handbuch der Physik" Band XIII, S.406, Tab.2 (1928)



Messung wurde die Meßzelle durch mehrfaches Spülen mit Wasser gereinigt, die jeweilige Eigenleitfähigkeit des Wassers gemessen und von dem erhaltenen Meßwert abgezogen.

Die molaren Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration wurden außer am Thallium-cyanotechnetat zum Vergleich auch an den Salzen  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  und  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  bestimmt. Das Kristallwasser des  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  war durch Trocknen des Salzes bei  $110^\circ\text{C}$  im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ausgetrieben worden, damit zur Einwaage eine definierte Verbindung vorlag. In der folgenden Tab. 9 sind die gemessenen und errechneten Werte zusammengestellt.

Tab. 9 Molare Leitfähigkeiten in Abhängigkeit von der Konzentration

Salz	Konz. $\text{c} \cdot 10^7$ [mol.cm <sup>-3</sup> ]	spez.Leitf. $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^6$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	spez.Leitf. $\kappa_{\text{Lös}} \cdot 10^6 \text{ korrr.}$ [ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]	molare Leitf. $\Lambda_m$ [mol <sup>-1</sup> · $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$ ]
Tl-Tc-CN	0,153	1,14	12,4	805
	0,383	1,03	27,0	703
	0,958	1,06	55,4	578
	2,40	1,12	114	477
	5,99	1,06	249	416
$\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$	0,153	1,10	14,3	935
	0,383	1,10	31,0	809
	0,958	1,09	58,3	609
	2,40	1,05	127	529
	5,99	1,07	289	482

Fortsetzung der Tab.9

	0,149	1,36	12,0	805
	0,372	1,36	29,1	782
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,929	1,36	68,8	741
	2,32	1,36	166	716
	5,80	1,36	384	662
<hr/>				
	0,159	1,20	5,75	362
	0,398	1,25	14,8	372
$Tl_2SO_4$	0,994	1,20	33,6	338
	2,48	1,22	80,6	325
	6,21	1,28	199	320

In Abb.14 sind für die vier Salze die molaren Leitfähigkeiten als Funktion der Konzentration graphisch dargestellt.

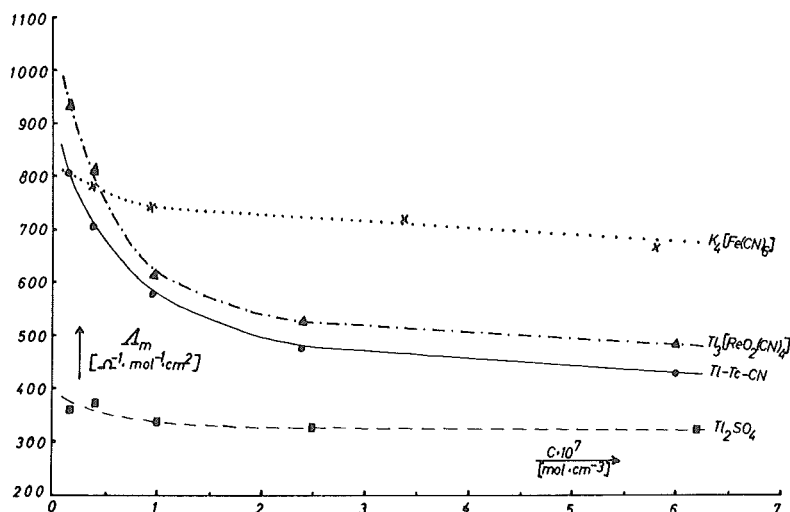


Abb.14 Molare Leitfähigkeiten von  $K_4[Fe(CN)_6]$ ,  $Tl_3[ReO_2(CN)_4]$ , Thallium-cyanotechnetat ( $Tl-Tc-CN$ ) und  $Tl_2SO_4$  in Abhängigkeit von der Konzentration.

Man erkennt deutlich die sprunghafte molare Leitfähigkeitsänderung von drei- über vier- zu fünffionigen Elektrolyten, wie nach Gl.(16) zu erwarten war. Da die molare Leitfähigkeit des Thalliumcyanotechnetats nur wenig niedriger ist als die des  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$ , darf angenommen werden, daß das Komplex-Salz des Technetiums ebenfalls in vier Ionen dissoziiert, also drei Kationen enthält. Unter der Voraussetzung, daß die drei negativen Ladungen des Komplex-Ions nur durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen neutralisiert sind (wie im nächsten Abschnitt bestätigt wird), ist die Ionen-Beweglichkeit des Cyano-technetat-Ions niedriger als die des  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^-$ -Ions. Der Anstieg der molaren Leitfähigkeit mit abnehmender Konzentration ist als Folge der Sekundär-Dissoziation der Komplex-Ionen zu erklären und erlaubt Rückschlüsse auf die Komplex-Stabilität.

c) Gravimetrische Bestimmung des Thallium-Gehalts.

Zur Überprüfung des über die Leitfähigkeitsmessungen gefundenen Ergebnisses, daß im Thallium-cyanotechnetat-Molekül drei Kationen enthalten sind, wurde versucht, gravimetrisch den Tl-Gehalt des Komplex-Salzes zu bestimmen. Gleichzeitig sollte auf diese Weise festgestellt werden, ob neben  $\text{Tl}^+$ -Ionen eventuell noch  $\text{K}^+$ -Ionen als Kationen zugegen sind, was ja auf Grund der Leitfähigkeitsmessungen nicht entschieden werden konnte.

Unter den gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden des Thalliums mit anorganischen Fällungsmitteln ist die Bestimmung als  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$  wahrscheinlich die einfachste und genaueste.  $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$  fällt aus alkalischen Thallium(I)-Salzlösungen als gelber, schwerlöslicher Niederschlag auf Zusatz löslicher Chromate aus. Die Löslichkeit des Niederschlags läßt sich durch einen Chromat-Überschuß in

Gegenwart von Ammoniak oder verdünntem Alkohol so stark herabsetzen, daß die Methode auch die Bestimmung kleiner Tl-Mengen gestattet.

In Anlehnung an das Verfahren von MOSER und REIF<sup>(31)</sup> wurden die Einwaagen von etwa 3 mg Thallium-cyanotechnetat in 10 ml-Bechergläsern in annähernd 3 ml Wasser gelöst, 2 Tropfen 2 molare wässrige  $\text{NH}_3$ -Lösung zugegeben und das Thallium tropfenweise mit einem Überschuß einer 2 %igen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -haltigen, wässrigen  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung gefällt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit 1 ml absolutem Äthanol versetzt und zur Vervollständigung der Fällung 24 Stunden stehen gelassen. Schließlich wurde der Niederschlag auf einem Mikro-Filtertiegel abfiltriert, mit kalter 1 %iger  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung und 50 %igem Äthanol ausgewaschen, bis zur Gewichtskonstanz über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und auf der Mikro-Waage ausgewogen. Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen an Technetium und Komplex-Salz konnten nur drei Bestimmungen durchgeführt werden (Tab.10).

Tab.10 Gravimetrische Thallium-Bestimmung.

Nr.	Einwaage Tl-Tc-CN [mg]	Auswaage $\text{Tl}_2\text{CrO}_4$ [mg]	Thallium menge [mg]	Gew.-% Thallium
1	2,962	2,710	2,11	71,3
2	3,286	2,957	2,30	70,1
3	2,842	2,623	2,04	71,9

Der Thallium-Gehalt ergibt sich im Mittel zu

$$\underline{G = 71,1 \pm 0,5 \text{ Gew.-%}}$$

Mit der ermittelten Molmasse des Thallium-cyanotechnetats von 884 g errechnet sich aus dem Tl-Gehalt von 71,1 % und der Gramm-Atommasse des Tl die Zahl der im Molekül enthaltenden Tl-Atome zu

$$\frac{884 \cdot 0,711}{204,39} = 3,075 \approx \underline{3}$$

Die gravimetrische Bestimmung bestätigt danach das Ergebnis der Leitfähigkeitsmessungen und beweist, daß die drei negativen Ladungen des Komplex-Ions nur durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen neutralisiert sind.

d) Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL-PARNAS.

Nach den bisherigen Analysenergebnissen sollte das Zentral-Atom Technetium im Cyanotechnetat-Komplex auf Grund seiner Oxydationsstufe +4 und dem dreifach negativ geladenen Komplex-Ion gegenüber  $\text{CN}^-$ -Ionen die Koordinationszahl 7 einnehmen. Das in Abb.6 dargestellte I.R.-Spektrum der Verbindung legt mit der Absorptionsbande bei  $900 \text{ cm}^{-1}$  die Annahme nahe, daß außer CN-Gruppen im Komplex-Ion auch koordinativ gebundene Sauerstoff- oder (und)  $\text{OH}^-$ -Ionen enthalten sind. Eine Entscheidung über die Zahl der CN-Gruppen konnte daher nur durch eine direkte CN- bzw.  $\text{N}_2$ -Bestimmung getroffen werden.

Die Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL zeichnet sich besonders durch die Anwendbarkeit auf sehr geringe Probemengen aus. Die vornehmlich zur Stickstoff-Bestimmung in organischem Material entwickelte Methode wurde auf Cyano- und Thiocyanato-Komplexe erst in neuerer Zeit von JASELSKIS und LANESE<sup>(32)</sup> generell angewandt. Die von den Autoren eingesetzten Substanzmengen betrugen noch

10 bis 25 mg, während für die vorgesehenen Bestimmungen pro Probe nur etwa 1/10 dieser Menge zur Verfügung stand.

Unter den vielen Varianten des KJELDAHL-Verfahrens schien für die eigenen Untersuchungen eine Modifikation der Mikro-Bestimmung nach KJELDAHL-PARNAS<sup>(33)</sup> wegen ihrer relativen Einfachheit und Genauigkeit geeignet zu sein.

Zum Aufschluß des Cyano-Komplexes unter Überführung des gebundenen Stickstoffs in  $\text{NH}_4^+$ -Ionen wurde jeweils mit einer Vollpipette 1 ml der zu untersuchenden Lösung, die etwa 1 mg des Komplex-Salzes im ml enthielt, in einen KJELDAHL-Veraschungskolben von 50 ml Inhalt pipettiert. Nach Zugabe von zwei Spatelspitzen des WIENINGERschen Selen-Reaktionsgemisches zur Katalysierung des Verseifungsprozesses und 1 ml konz. Schwefelsäure wurde das Gemisch auf einem Drahtnetz zunächst über sehr kleiner Flamme 15 min lang vorsichtig erhitzt, anschließend über stärkerer Flamme das Wasser abdestilliert und schließlich bei höherer Temperatur unter gleichmäßigem Siederückfluß der konz. Schwefelsäure innerhalb von 1 bis 2 Stunden die Probe aufgeschlossen. Der Kolbeninhalt war danach klar und nahezu farblos geworden.

Unter den angegebenen Bedingungen hätte Gefahr bestanden, daß Tc als  $\text{HTcO}_4$  oder  $\text{Tc}_2\text{O}_7$  sich verflüchtigte und den Arbeitsplatz kontaminierte. Deshalb ragte der Hals des KJELDAHL-Kolbens in ein Absaugrohr aus Glas, das über zwei mit verdünnter Natronlauge gefüllte Waschflaschen mit der Wasserstrahlpumpe verbunden war. Ein über den Kolbenhals gezogener Gummischlauch gewährte hinreichende Abdichtung.

Nach dem Abkühlen wurde die Aufschluß-Lösung mit bidestilliertem Wasser verdünnt und in die in Abb. 15 dargestellte Destillations-

Apparatur überführt.

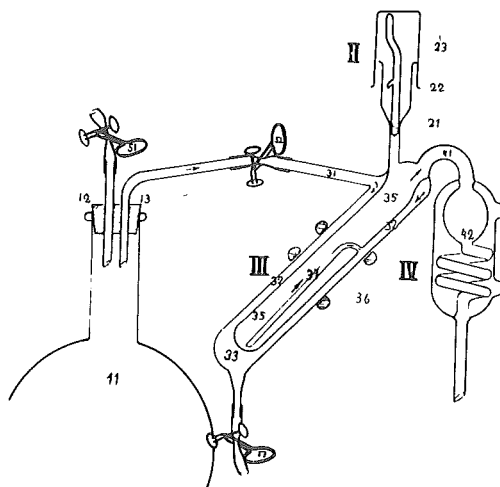


Abb.15 Ammoniak-Destillations-Apparatur zur Mikro-Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL-PARNAS.

Die Apparatur besteht aus Duran-Glas und setzt sich in einem Stück aus Einfülltrichter (II), doppelwandigem Destillationsrohr (III) und Intensiv-Kühler (IV) ohne Gummiverbindungen zusammen.

In dem 2 Ltr.-Langhals-Rundkolben (11) wurde destilliertes Wasser mit wenigen Tropfen konz. Schwefelsäure angesäuert und auf einem Heizpilz zum gleichmäßigen Sieden erhitzt. Der Wasserdampf strömte durch das Überleitungsrohr (13) in den Mantelraum (32) und gelangte über die Einleitung (34) in das Destillationsrohr (35). Hier befand sich die durch den Einfülltrichter (II) eingeführte Aufschlußlösung, die mit einem Überschuß an gesättigter Natronlauge versetzt worden war. Der kräftige Dampfstrom trieb das  $\text{NH}_3$  über die Destillationsbrücke (41) in das Kühlrohr (42) des Intensivkühlers (IV). Das kalte, abtropfende Destillat wurde in einem mit 10ml 1/50 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllten Enghals-Erlenmeyerkolben aufgefangen. Die Destillation dauerte für jede Probe annähernd 10 min.

Das Destillat wurde in einen 50 ml-Meßkolben gespült, 1 ml frisch bereitete spezielle Reagenslösung nach NESSLER zugegeben, auf 50 ml aufgefüllt und nach 3 min in einer Küvette von 1 cm Schichtdicke im Eppendorf-Photometer bei 436 m $\mu$  photometriert<sup>+</sup>. Aus der gemessenen Extinktion ergab sich mit der in Abb.16 wiedergegebenen Eichkurve der Stickstoff-Gehalt in  $\mu$ g.

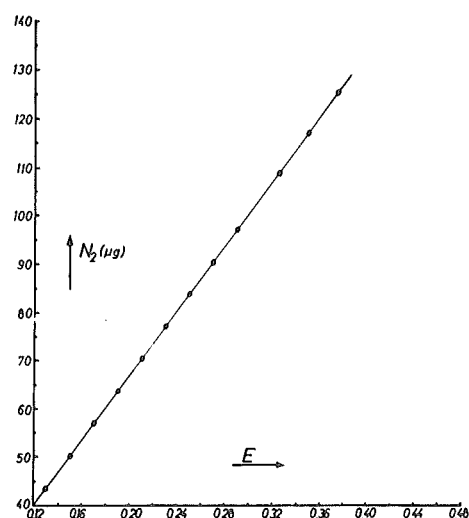


Abb.16 Eichkurve zur photometrischen Stickstoff-Bestimmung<sup>+</sup>

Unter den gleichen Bedingungen wurde jeweils der Stickstoff-Gehalt einer Blindprobe bestimmt und abgezogen.

Die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Stickstoff-Bestimmung am Thallium-cyanotechnetat wurde zunächst am  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  geprüft. 62,21 mg der pulverisierten und im Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten Substanz wurden in bidestilliertem Wasser gelöst und die Lösung im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. 1 ml der Lösung enthielt 1,2442 mg des Thallium-cyanorhenat(V). Bei einem Stickstoff-Gehalt von 5,990 Gew.-% waren pro Bestimmungsansatz 74,53  $\mu$ g

---

<sup>+</sup>Aus "Klinisch-chemische Untersuchungsmethoden mit dem Photometer Eppendorf" von NETHELER und HINZ GmbH Hamburg.



Stickstoff zu erwarten (Tab.11).

Tab.11 Stickstoff-Bestimmung am  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$

Nr.	Extinktion E		Extinktion E korrigiert	N <sub>2</sub> -Gehalt [µg]	N <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]
	Probe	Blindprobe			
1	0,294	0,084	0,210	70,4	5,66
2	0,296	0,080	0,216	72,4	5,82
3	0,291	0,082	0,209	70,0	5,63
4	0,296	0,083	0,213	71,4	5,74
5	0,298	0,084	0,214	71,7	5,76
6	0,292	0,080	0,212	71,0	5,71
7	0,293	0,080	0,213	71,4	5,74
8	0,294	0,085	0,209	70,0	5,63

Der im Mittel gefundene Stickstoff-Gehalt von  $71,0 \pm 0,3 \mu\text{g}$  pro Ansatz liegt um 4,7 % unter dem Sollwert von  $74,53 \mu\text{g}$ . Vorangegangene Versuche zur Überprüfung der Destillations-Apparatur mit einer  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bekannten Gehaltes hatten ergeben, daß die eingesetzten Stickstoffmengen nahezu vollständig ( $\approx 99,0\%$ ) wiedergefunden wurden. Die Minus-Werte bei der Stickstoff-Bestimmung am  $\text{Tl}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$  beruhen deshalb sehr wahrscheinlich auf der Unvollständigkeit des Aufschlusses. Mehrfache Versuche, durch Änderung der Bedingungen den Aufschluß zu vervollständigen, hatten keinen Erfolg. Zur Ermittlung der Zahl der CN-Gruppen im Komplex-Salz sind jedoch die beobachteten Stickstoffverluste vernachlässigbar.

Für die Mikro-Stickstoff-Bestimmung am Thallium-cyanotechnetat wurden  $13,063 \text{ mg}$  des gereinigten und getrockneten Komplex-Salzes in  $10 \text{ ml}$  bidestilliertem Wasser gelöst. Aufschluß, Destillation und Photometrierung erfolgten wie vorher beschrieben. Meßwerte

und Ergebnisse sind in Tab.12 zusammengestellt.

Tab.12 Stickstoff-Bestimmung am Thallium-cyanotechnetat

Nr.	Extinktion E		Extinktion E korrigiert	N <sub>2</sub> -Gehalt [µg]	N <sub>2</sub> -Gehalt [Gew.-%]
	Probe	Blindprobe			
1	0,316	0,073	0,243	81,4	6,23
2	0,308	0,071	0,237	79,4	6,08
3	0,313	0,065	0,248	83,1	6,36
4	0,313	0,078	0,235	78,7	6,02
5	0,305	0,066	0,239	80,1	6,13
6	0,320	0,075	0,245	82,1	6,28
7	0,318	0,071	0,247	82,7	6,33
8	0,311	0,070	0,241	80,7	6,18

Für Thallium-cyanotechnetat ergibt sich im Mittel ein Stickstoff-Gehalt von

$$\underline{G = 6,20 \pm 0,04 \text{ Gew.-%}}$$

Legt man für das Komplex-Salz wieder die Molmasse von 884 g zu Grunde, so folgt aus dem ermittelten Stickstoff-Gehalt und der Gramm-Atommasse des Stickstoffs die Zahl der N-Atome im Molekül zu

$$\frac{884 \cdot 0,062}{14,008} = 3,91 \approx \underline{4}$$

Die Zahl der N-Atome darf gleich der Zahl der CN-Gruppen gesetzt werden, da im I.R.-Spektrum des Komplexes (Abb.6) die Anwesenheit von Stickstoff, der andersartig als in den CN-Gruppen im Molekül gebunden ist, sich sehr wahrscheinlich durch zusätzliche Absorptionsbanden bemerkbar gemacht hätte.

e) Untersuchungen über den Kristallwasser-Gehalt.

Mit dem Ergebnis, daß das Technetium-Zentralatom im Thallium-cyanotechnetat vier CN-Gruppen bindet, würde in Übereinstimmung mit den übrigen Analysendaten die Anwesenheit von drei OH-Gruppen, bzw. bei Austritt eines Moleküls  $H_2O$ , die  $O(OH)$ -Gruppierung im Komplex-Ion anzunehmen sein. Die Verbindung enthält danach konstitutiv gebundenes Wasser. Eine direkte quantitative Bestimmung dieses Wasser-Gehaltes steht noch aus. Qualitativ konnte die Abscheidung von Wassertröpfchen bei thermischer Zersetzung einer über  $P_2O_5$  getrockneten Probe des Komplex-Salzes festgestellt werden. Ob jedoch neben dem Konstitutions-Wasser auch noch Kristallwasser vorhanden ist, wurde durch folgende Untersuchungen entschieden.

Die Abgabe von Kristallwasser aus einer Verbindung ist normalerweise mit dem Zusammenbruch ihres Kristallgitters verbunden. Es war deshalb zunächst zu prüfen, ob schon vor Erreichen der Zersetzungstemperatur des Thallium-cyanotechnetats eine Gitteränderung eintrat.

Eine in einem Markröhrchen eingeschmolzene Probe des Komplex-Salzes wurde stufenweise bis auf  $220^{\circ}C$  erhitzt, wobei die jeweilige Temperatur etwa 30 min lang konstant blieb. Von der auf Zimmertemperatur abgekühlten Probe jeder Temperaturstufe wurde zur Kontrolle der Kristallstruktur eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme angefertigt. Bis  $200^{\circ}C$  war in dieser Weise keine Strukturänderung der Verbindung zu bemerken; Lage und Intensität der Interferenzlinien waren die gleichen, wie sie sich aus der in Abb.8 dargestellten Photometerkurve ergeben. Bei  $220^{\circ}C$  war jedoch eine völlige

Änderung des Diagramms festzustellen, die bereits bei  $210^{\circ}\text{C}$  bemerkbar wurde. Gleichzeitig hatte sich die Substanz tiefschwarz gefärbt. Da die Schwarzfärbung augenscheinlich auf eine Abscheidung von Kohlenstoff zurückzuführen war, erklärt sich die Änderung der Gitterstruktur wahrscheinlich durch Zerstörung des Molekülgefüges und nicht durch Abgabe von Kristallwasser. Schon auf Grund dieser Beobachtungen bestand deshalb die Vermutung, daß das Komplex-Salz kein Kristallwasser enthält.

Zur Bestätigung dieses Befundes wurde das I.R.-Spektrum des Thallium-cyanotechnetats (Abb. 6) hinsichtlich der Wasserabsorption bei  $3\ \mu$  analysiert. Im Bereich von  $2,6$  bis  $3\ \mu$  erscheint die der Valenzschwingung der OH-Gruppe zugehörige Bande. Die außerdem bei  $6\ \mu$  auftretende Absorption wird durch die HOH-Deformationsschwingung verursacht.

Der hohe Extinktionskoeffizient des Wassers im infraroten Spektralbereich bewirkt selbst bei scharf getrockneten, kristallwasserfreien Substanzen Wasserabsorptionen bei  $3$  und  $6\ \mu$ , so daß die Anwesenheit von Hydratwasser nicht allein an dem Auftreten der Wasserbanden erkannt werden kann.

Über die i.r.-spektroskopischen Untersuchungen von Wasser in Festkörpern sind in den letzten Jahren mehrere Veröffentlichungen erschienen, unter denen besonders die Arbeit von LUCCHESI und GLASSON<sup>(34)</sup> aufschlußreich im Hinblick auf einen Hydratwassergehalt des Cyanotechnetats ist. Die Autoren stellten in Übereinstimmung mit eigenen Ergebnissen an Kristall-Hydraten fest, daß Kristallwasser nicht nur eine erhebliche Verstärkung, sondern meistens zugleich eine Verschiebung der Wasserbanden-Maxima zu höheren oder niedrigeren Wellenlängen bzw. Wellenzahlen zur Folge hat. Darüberhinaus konnten wir gewöhnlich eine Aufspaltung der

3  $\mu$ -Bande beobachten, die überhaupt empfindlicher als die 6  $\mu$ -Bande auf die Anwesenheit von Kristallwasser zu reagieren schien und deshalb im folgenden allein betrachtet sei. In Abb.17 sind Lage und Form der 3  $\mu$ -Bande zweier Salz-Hydrate, eines wasserfreien Salzes und des Thallium-cyanotechnetats dargestellt. Tab.13 bringt die Zusammenstellung der Absorptionsmaxima einiger Salz-Hydrate und wasserfreier Salze im 3  $\mu$ -Spektralbereich.

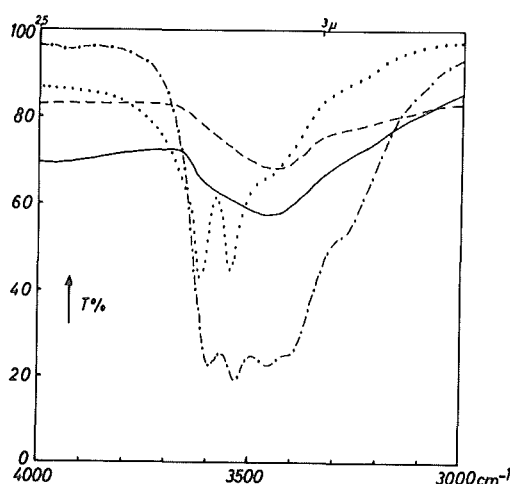


Abb.17 Lage und Form der OH-Bande bei 3  $\mu$  von  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  (strichpunktiert),  $K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2 H_2O$  (punktiert),  $K_3[Fe(CN)_6]$  (gestrichelt) und Thallium-cyanotechnetat (ausgezogen).

Aus Abb.17 und Tab.13 folgt, daß die der OH-Valenzschwingung zugehörige Bande im Wellenlängenbereich von 3  $\mu$  bei den untersuchten Salz-Hydraten meist in mehrere Absorptionsmaxima aufgespalten ist, die hier in dem weiten Wellenzahlbereich von 3615 bis 3230  $cm^{-1}$  liegen; wenigstens ist aber eine deutliche Wellenzahlverschiebung des Maximums gegenüber dem OH-Bandenmaximum der Salze festzustellen, die nicht stöchiometrisch gebundenes, sondern nur adsorbiertes Wasser enthalten. Die Bandenmaxima der kristallwasserfreien Salze liegen im eng begrenzten Wellenzahlbereich von 3450 bis

3460  $\text{cm}^{-1}$ .

Tab.13 Absorptionsmaxima von Salz-Hydraten und wasserfreien Salzen im 3  $\mu$ -Bereich.

Nr.	Salz	Absorptionsmaxima [ $\text{cm}^{-1}$ ]
1	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3597 ; 3536 ; 3460 ; 3400
2	$\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3615 ; 3545
3	$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3470 ; 3335 ; 3230
4	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3565 ; 3490
5	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3400
6	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	3450
7	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	3455
8	$\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	3450
9	KBr	3460
10	Thallium-cyanotechnetat	3455

Da die OH-Valenzschwingungsbande des Thallium-cyanotechnetats bei 3455  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, enthält die Verbindung auch nach der i.r.-spektroskopischen Untersuchung kein Kristallwasser, sondern nur adsorbiertes Wasser.

#### 6. Prüfung der Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes.

Tritt ein Strahlenbündel monochromatischen Lichtes der Intensität  $I_0$  durch die Lösung eines absorbierenden Stoffes der Konzentration  $c$  [ $\text{mol.l}^{-1}$ ] und der Schichtdicke  $d$ , so gilt für

hinreichende Verdünnung das LAMBERT-BEERSche Gesetz, wenn mit

$$(17) \quad \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

$$\text{oder} \quad E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d,$$

$I$  die durchgelassene Strahlungsintensität bezeichnet wird,  $E$  die sog. Extinktion und  $\epsilon_\lambda$  der molare, dekadische Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $\lambda$  sind.

Oberhalb einer Konzentration von etwa  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  treten Abweichungen auf, die auf die Abhängigkeit der Proportionalitätskonstanten  $\epsilon_\lambda$  vom Brechungsindex der Lösung zurückzuführen sind. Weitere sog. scheinbare Abweichungen vom Gesetz beruhen auf der in der Praxis immer unvollkommenen Monochromasie der Strahlung. Sog. wahre Abweichungen sind durch chemische Veränderungen des absorbierenden Stoffes zu erklären; sie sind eine Funktion der Konzentration. Die Lösung ist dann an einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht beteiligt. Es können Dissoziations-, Assoziations- und Solvationsprozesse vorliegen. Um wahre Abweichungen vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz feststellen zu können, müssen also erstens die Messungen an Lösungen ausgeführt werden, deren Konzentration kleiner als  $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ist; zweitens sind scheinbare, durch Polychromasie der Strahlung bedingte Abweichungen auszuschließen, indem man bei konstanter Extinktion mißt, d. h. bei Konzentrationsänderung das Produkt aus Konzentration  $c$  und Schichtdicke  $d$  konstant hält.

Die Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes für verdünnte, wässrige Lösungen des Thallium-cyanotechnetats wurde an dem

Absorptionsbanden-Maximum bei  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$  geprüft. Da diese Bande nach S. 26 wahrscheinlich Übergängen der Bindungselektronen zwischen Zentralatom und Liganden zuzuordnen ist, sollte sich die ihr zugehörige Extinktion  $E_{380 \text{ m}\mu}$  bei Sekundär-Dissoziation des Komplex-Ions ändern.

Für die vorgesehenen Messungen wurden 1,117 mg des Komplex-Salzes in 100 ml Wasser gelöst, das zur Vermeidung einer Oxydation des Komplex-Ions zum Pertechnetat durch Einleiten von Stickstoff weitgehend vom Sauerstoff befreit worden war. Durch Abpipettieren und Verdünnen dieser Lösung in Meßkolben wurden insgesamt fünf verschiedene Konzentrationen hergestellt und das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke nahezu konstant gehalten. Die Durchlässigkeitsmessungen erfolgten unter Einschaltung eines Streulichtfilters mit dem registrierenden Spektralphotometer RPQ 20a (Tab.14). In Abb.18 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Tab.14 Prüfung der Konstanz der Extinktion in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstantem Produkt c.d von Konzentration und Schichtdicke.

Nr.	Konz. $c \cdot 10^5$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	Schicht dicke d [cm]	Produkt $c \cdot d \cdot 10^5$ [mol.l <sup>-1</sup> .cm]	Durchlässigk. $I/I_0$ [%]	Extink tion E
1	1,264	0,400	0,506	57,7	0,240
2	0,506	1,002	0,507	58,4	0,234
3	0,253	2,000	0,506	59,6	0,225
4	0,126	4,000	0,506	59,7	0,224
5	0,0506	10,000	0,506	60,8	0,216



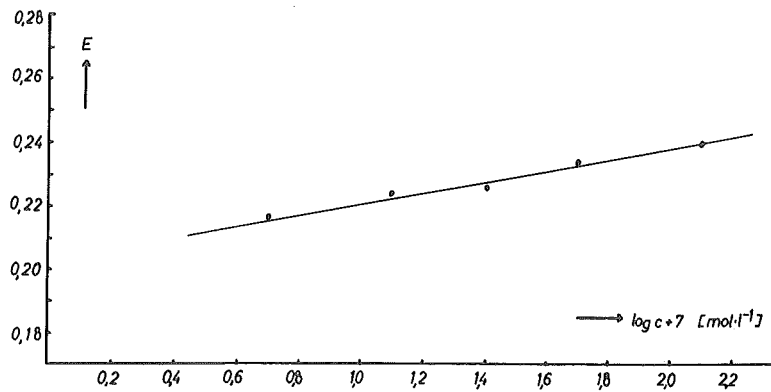


Abb. 18 Prüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes an Thalliumcyanotchnetat-Lösungen für  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ . ( $c \cdot d = \text{konst.}$ )

Aus Tab. 14 und Abb. 18 folgt, daß das LAMBERT-BEERSche Gesetz in dem betrachteten Konzentrationsbereich nur annähernd gültig ist. Mit sinkender Konzentration nimmt die Extinktion  $E_{380 \text{ m}\mu}$ , damit der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$  etwas ab. Da physikalische Ursachen für die Erklärung der Erscheinung durch die Meßbedingungen ausgeschlossen sind, muß die Abweichung vom Gesetz auf chemischen, konzentrationsbedingten Änderungen des Cyanotchnetat-Komplexes beruhen. Es ist naheliegend, daß die Abweichung - wie die Zunahme der molaren Leitfähigkeit mit der Verdünnung - auf Sekundär-Dissoziation zurückzuführen ist.

## 7. Bestimmung des Extinktionskoeffizienten.

Die annähernde Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes für  $E_{380 \text{ m}\mu}$  erlaubt die Bestimmung des zugehörigen Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$  nach der Beziehung

$$(18) \quad \epsilon_{\lambda} = \frac{E_{\lambda}}{c \cdot d} \quad [\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}].$$

Nach Abb.7 ist die Absorptionsbande bei  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$  die stärkste und schärfste in dem Spektralbereich von 1000 bis 200  $\text{m}\mu$ , so daß  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$  eine bemerkenswerte Stoffkonstante darstellt.

Zur Herstellung der Meßlösungen wurde eine Lösung von 2,581 mg des Thallium-cyanotechnetats in 50 ml ausgekochtem, erkaltetem Wasser auf vier weitere Konzentrationen verdünnt. Für jede Konzentration wurde die Durchlässigkeit bei verschiedenen Schichtdicken gemessen. (Tab.15)

Tab.15 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$ .

Nr.	Konz. <sup>+</sup> c.10 <sup>5</sup> [mol.l <sup>-1</sup> ]	Schicht dicke d [cm]	Durchlässigk. I/I <sub>0</sub> [%]	Extink tion E	Extinktionskoeff. $\epsilon_{380 \text{ m}\mu} \cdot 10^{-4}$ [mol <sup>-1</sup> .l.cm <sup>-1</sup> ]
1	0,238	1,002	78,2	0,107	4,48
		2,000	61,3	0,213	4,47
		4,000	38,7	0,412	4,33
		10,000	9,23	1,034	4,34
2	0,595	1,002	53,8	0,269	4,51
		2,000	28,4	0,547	4,60
		4,000	8,55	1,068	4,49
3	1,19	0,400	60,0	0,222	4,66
		1,002	29,5	0,530	4,44
		2,000	8,82	1,055	4,43
4	2,38	0,400	37,6	0,425	4,47
		1,002	9,65	1,015	4,26
5	5,95	0,400	9,65	1,015	4,27

<sup>+</sup>Zur Berechnung der molaren Konzentration wurde hier die Molmasse von 867,18 g (s. Abschnitt E !) zu Grunde gelegt.

Der molare, dekadische Extinktionskoeffizient beträgt im Mittel

$$\underline{\epsilon_{380 \text{ m}\mu} = (4,44 \pm 0,03) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

#### 8. Stabilität in Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration.

Die Bildung des Cyanotechnetat-Ions erfolgte nach der auf S.21 beschriebenen Darstellungsweise bei einem Überschuss von KCN im alkalischen Medium. Um auf Grund der Reaktionsfähigkeit der Liganden mit  $\text{H}^+$ -Ionen einen weiteren Hinweis auf ihre Bindungsfestigkeit an das Technetium-Zentralatom zu erhalten, wurde die Zersetzbarkeit des Komplex-Ions in Gegenwart verschiedener  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentrationen untersucht. Die Extinktion der wässrigen Komplex-Lösung bei 380 m $\mu$  erlaubte wegen des hohen zugehörigen Extinktionskoeffizienten eine sehr empfindliche quantitative Verfolgung der Komplex-Stabilität.

Zur Einstellung der  $\text{p}_\text{H}$ -Werte wurden 0,001 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,001n NaOH und für den schwach alkalischen Bereich eine verdünnte  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung benutzt. Diese Substanzen hatten nachweislich keinen Einfluss auf die Extinktion  $E_{380 \text{ m}\mu}$ . Vorversuche ergaben, daß eine Zersetzung des Komplex-Ions schon bei schwacher  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration eintritt, die Reaktion bei den niedrigen Ausgangskonzentrationen jedoch nur langsam verläuft, wie aus Abb.19 hervorgeht.

Die sauren bzw. alkalischen Lösungen des Cyanotechnetat-Komplexes wurden während der Reaktionsdauer von 8 Tagen in verschlossenen Polyäthylen-Fläschchen aufbewahrt, um Änderungen der eingestellten  $\text{p}_\text{H}$ -Werte durch die Alkalität des Glases oder durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  auszuschließen.

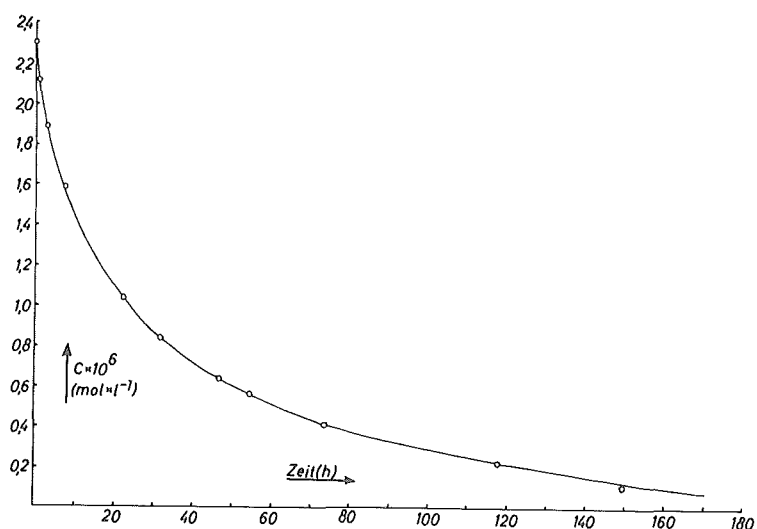


Abb.19 Abnahme der Konzentration des Thallium-cyanotechnetats als Funktion der Zeit bei  $p_H$  5,13.

Tab.16 Spektralphotometrische Konzentrationsbestimmungen an Cyanotechnetat-Lösungen verschiedener  $p_H$ -Werte.

Nr.	$p_H$	Durchlässigk.	Extinktion	Konzentration
		$I/I_0$	E	$c \cdot 10^6$
		[%]		[mol.l <sup>-1</sup> ]
1	3,07	100,0	0,000	0,000
2	4,03	100,0	0,000	0,000
3	4,89	100,0	0,000	0,000
4	5,20	100,0	0,000	0,000
5	6,38	84,5	0,073	0,411
6	6,64	62,7	0,203	1,14
7	7,49	20,9	0,680	3,83
8	8,04	13,5	0,870	4,90
9	8,60	11,8	0,928	5,23
10	9,33	11,3	0,947	5,33

Zur Vermeidung der Oxydation des Komplexes war vorher Stickstoff in die Lösungen eingeleitet worden. Der  $p_H$ -Wert wurde jeweils zu Beginn der Reaktion unter Verwendung einer Glaselektrode gemessen. Für die Messungen diente das Knick-Präzisions- $p_H$ -Meter  $p_H^{35}$ . Der Meßfehler betrug etwa  $\pm 0,03 p_H$ .

Tab.16 enthält die in Abhängigkeit von den eingestellten  $p_H$ -Werten gefundenen Durchlässigkeits- und Extinktionswerte für  $\lambda = 380 \text{ m}\mu$ . Die Konzentrationen sind über den ermittelten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu} = 4,44 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  und die Schichtdicke  $d = 4,000 \text{ cm}$  aus den Extinktionswerten berechnet.

In Abb.20 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

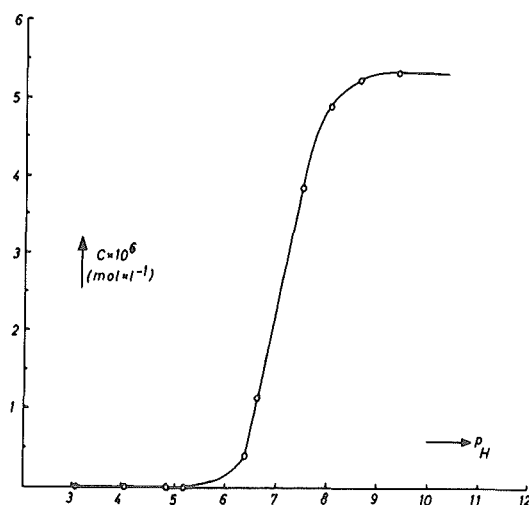


Abb.20 Konzentration an Thallium-cyanotechnetat als Funktion des  $p_H$ -Wertes.

Die Untersuchungen zeigen, daß schon in schwach alkalischer Lösung oberhalb von  $p_H$  8 eine merkliche Zersetzung des Cyanotechnetat-Ions beginnt, die in schwach saurer Lösung unterhalb von  $p_H$  6 vollständig ist. Der Komplex ist also gegenüber  $H^+$ -Ionen sehr empfindlich.

## 9. Verhalten gegen Oxydations- und Reduktionsmittel.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind Cyano-Komplexe des ein-, drei-, fünf- und sechswertigen Rheniums dargestellt worden. In Analogie dazu sollte man auch die Existenz mehrerer Cyano-Komplexe des Technetiums erwarten, die eventuell durch stufenweise Oxydation oder Reduktion des dargestellten Cyanotechnetat(IV)-Ions zugänglich sind.

Die geringen Substanzmengen an Thallium-cyanotechnetat erlaubten nur eine spektralphotometrische Untersuchung des Verhaltens der Komplexverbindung gegenüber Oxydations- und Reduktionsmittel. Gewöhnlich weist das Auftreten oder Verschwinden von Absorptionsbanden auf die Bildung einer neuen Verbindung hin. Besonders reagiert infrarote Strahlung sehr empfindlich auf chemische Änderungen. Da jedoch der Cyanotechnetat-Komplex sich in organischen Lösungsmitteln nicht löste und Infrarotuntersuchungen an wässrigen Lösungen durch die äußerst starken Wasserbanden bei 3 und 6  $\mu$  sehr erschwert werden, wurde festgestellt, wie sich das Spektrum der wässrigen Lösung des Thallium-cyanotechnetats im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ändert, wenn Oxydations- oder Reduktionsmittel auf die Lösung einwirkten.

Die Oxydation und Reduktion konnte naturgemäß nur mit solchen Stoffen vorgenommen werden, die in dem zu untersuchenden Bereich selbst möglichst wenige und schwache Eigenabsorptionen besitzen. Unter den geläufigen Oxydationsmitteln waren deshalb besonders Luft-Sauerstoff und  $H_2O_2$  geeignet; als Reduktionsmittel wurden die Metalle Magnesium und Zink verwendet.

Die Einwirkung von Luft-Sauerstoff auf eine Thallium-cyanotechnetat-Lösung war bei Zimmertemperatur innerhalb einer mehrtägigen

Beobachtungszeit nicht festzustellen. Bei etwa  $80^{\circ}\text{C}$  konnte jedoch schon nach wenigen Minuten eine deutliche Extinktionsabnahme der  $380\text{ m}\mu$ -Bande beobachtet werden.

Zur quantitativen Untersuchung des Oxydationsverlaufs wurde eine  $2,31 \cdot 10^{-5}$  molare Lösung des Cyanotechnetat(IV) im Thermostaten bei  $85,0^{\circ}\text{C}$  für bestimmte Zeiten erhitzt, anschließend sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt und die jeweilige Änderung des Absorptionsspektrums gemessen. (Abb.21)

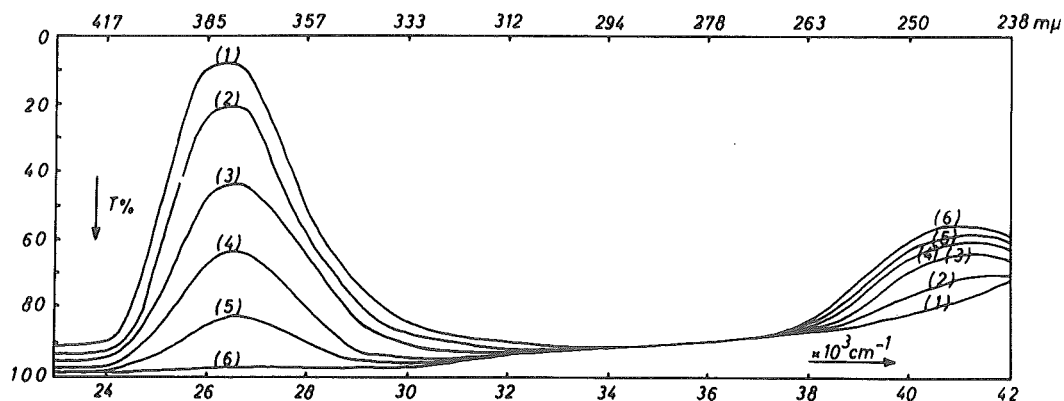


Abb.21 Änderung des Spektrums einer  $2,32 \cdot 10^{-5}$  molaren Thallium-cyanotechnetat-Lösung durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff bei  $85,0^{\circ}\text{C}$  als Funktion der Zeit. Wirksame Schichtdicke  $1,000\text{ cm}$ . Erhitzungsdauer: (1) 0,0; (2) 5,0; (3) 12,0; (4) 18,0; (5) 27,0; (6) 60,0 min.

Aus dem Kurvenverlauf folgt, daß durch Oxydation die  $380\text{ m}\mu$  Extinktion und damit die Konzentration an Cyanotechnetat-Ionen mit der Oxydationsdauer abnimmt, während gleichzeitig die Absorption bei  $244\text{ m}\mu$ , die auf Grund der Bandenlage und -form eindeutig dem  $\text{TcO}_4^-$ -Ion zugeschrieben werden darf, wächst. Da im Spektralbereich von  $1000$  bis  $200\text{ m}\mu$  das Auftreten keiner weiteren Absorptionsbande

festzustellen war, liegt die Vermutung nahe, daß der Cyanotechnetat-Komplex unter Einwirkung von Luft-Sauerstoff ohne erkennbare Oxydationszwischenstufen zu Pertechnetat oxydiert wird. Eine quantitative Auswertung der spektralphotometrischen Messungen durch Berechnung der Konzentration von Cyanotechnetat und Pertechnetat über die bekannten Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu} = 4,44 \cdot 10^4$  und  $\epsilon_{244 \text{ m}\mu} = 6,080 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestätigte die Vermutung. (Tab.17).

Tab.17 Prüfung der Konstanz der Gesamtkonzentration an Technetium über die photometrische Konzentrationsbestimmung von Cyanotechnetat und Pertechnetat.

Nr.	Erhitzungs	Cyanotechnetat		Pertechnetat		Konzentration
	dauer	Extink	Konz.	Extink	Konz.	( $c_{\text{TcCN}} + c_{\text{TcO}_4^-}$ )
	[min]	tion $E_{380 \text{ m}\mu}$	$c \cdot 10^5$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	tion $E_{244 \text{ m}\mu}$	$c \cdot 10^5$ [mol.l <sup>-1</sup> ]	$\cdot 10^5$ [mol.l <sup>-1</sup> ]
1	0,0	1,027	2,31	0,000	0,000	2,31
2	5,0	0,688	1,55	0,039	0,641	2,19
3	12,0	0,363	0,818	0,087	1,43	2,25
4	18,0	0,200	0,450	0,114	1,88	2,33
5	27,0	0,081	0,182	0,127	2,09	2,27
6	60,0	0,010	0,023	0,142	2,34	2,36

Innerhalb des Meßfehlers, der sich hauptsächlich aus den niedrigen Extinktionswerten des Pertechnetats ergibt, ist die Konstanz der Gesamtkonzentration an Technetium erfüllt. Der Cyanotechnetat(IV)-Komplex wird danach mit Luft-Sauerstoff ohne Oxydationszwischenstufen zum Pertechnetat oxydiert.

Die gleiche Erscheinung ließ sich bei Anwendung einer verdünnten



(0,03% igen)  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung beobachten. Die Auswertung wurde jedoch durch Absorption des  $\text{H}_2\text{O}_2$  im kurzwelligen U.V.-Bereich gestört. Auch in Gegenwart überschüssiger  $\text{CN}^-$ -Ionen trat Oxydation des Cyanotechnetat-Ions zum  $\text{TcO}_4^-$ -Ion ein; allerdings war die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabgesetzt. In einer 0,4 molaren KCN-Lösung war sie etwa um den Faktor  $10^{-2}$  niedriger als in der KCN-freien Cyanotechnetat-Lösung.

Die Reduktion der Cyanotechnetat(IV)-Ionen wurde durch Schütteln der wässrigen Lösung mit feingekörntem Magnesium oder Zink bei Zimmertemperatur vorgenommen. Magnesium bewirkte nur eine laufende Schwächung der 380 m $\mu$ -Bande. Eine Bandenverschiebung oder -entstehung war nicht zu bemerken. Die Reduktion mit Zink führte ebenfalls zu einer Extinktionsabnahme der 380 m $\mu$ -Absorption. Gleichzeitig trat außerdem eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach 370 m $\mu$  ein, die aber wegen des geringen Wellenlängenunterschieds und der gleichen Bandenform wahrscheinlich nur auf eine Änderung der Koordination des Technetium-Zentralatoms zurückzuführen ist. Die laufende Bandenschwächung durch Magnesium und Zink dürfte auf einer allmählichen Reduktion des Tc(IV) zum elementaren Technetium beruhen. Wie bei den Oxydationsversuchen wurde auch die Reduktionsgeschwindigkeit durch überschüssige  $\text{CN}^-$ -Ionen stark herabgesetzt, ohne daß spektralphotometrisch eine Änderung des Reduktionsverlaufs festgestellt werden konnte.

Erst bei Einwirkung von Zink auf eine stärker konzentrierte, KCN-haltige Lösung von Kalium-cyanotechnetat, wie sie durch Auflösung von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat in KCN-Lösung entsteht, wurde beobachtet, daß die intensiv gelbe Lösung allmählich einen grünlichen Farbton annahm. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung zeigte eine im sichtbaren Spektralbereich bei etwa 800 m $\mu$  liegende Bande, die die Reduktion

des Cyanotechnetat(IV)-Ions zu einer Verbindung mit niedrigerwertigem Technetium vermuten ließ.

#### D. Fällungsreaktionen mit verschiedenen Kationen.

Die Reindarstellung des Cyanotechnetat-Komplexes über die Abscheidung des Tl(I)-Salzes erlaubte zur weiteren Charakterisierung des Komplex-Ions seine Fällung auch mit solchen Kationen, die mit den anfänglich vorhandenen Verunreinigungen ( $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ -Ionen) störende Niederschläge ergeben hätten. Da makroskopische Fällungen nur eine grobe Beschreibung von Farbe und Form des Niederschlags gestatten und außerdem größere Substanzmengen des Komplex-Salzes erfordern, wurden die Fällungsreaktionen unter dem Mikroskop ausgeführt und die beobachteten Kristallformen durch Mikrophotographie reproduziert.

Die nachfolgenden Bilder wurden mit dem Mikroskop Laborlux III und der Leica M2 der Firma Leitz unter Verwendung eines Gelbgrün-Mikrophotofilters aufgenommen. Nur die Fällungen wurden photographiert, deren Kristallform bei 100-facher Vergrößerung deutlich erkennbar war und charakteristisch erschien. Zur Kristallbildung wurden an den Rand eines Tropfens einer verdünnten, wässrigen Thallium-cyanotechnetat-Lösung wenige Körnchen eines leicht löslichen Salzes des zur Fällung vorgesehenen Kations gebracht, wodurch sich ein Konzentrationsgefälle zur Abscheidung von Kristallen geeigneter Größe erzielen ließ. Vor dem Photographieren wurden die Kristalle mit einem Deckgläschen abgedeckt.

$\text{Cu}^{++}$ -,  $\text{Mn}^{++}$ -,  $\text{Fe}^{++}$ -,  $\text{Co}^{++}$ - und  $\text{Zn}^{++}$ -Ionen ergaben mikrokristalline Niederschläge. Mit  $\text{Ag}^+$ -Ionen bildete sich eine dunkelbraune, fein-

teilige Fällung, die selbst in heißer, konz.  $\text{HNO}_3$  schwerlöslich war. Die Abb. 22a-e zeigen einige charakteristische Kristall-Aufnahmen in etwa 200-facher Vergrößerung.

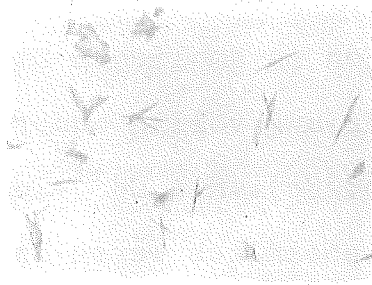


Abb. 22a Thallium-cyanotechnetat

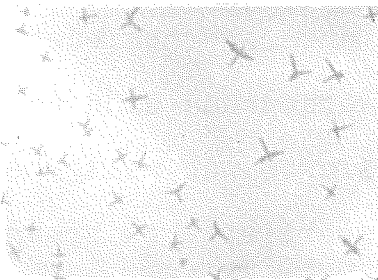


Abb.22b Magnesium-cyanotechnetat

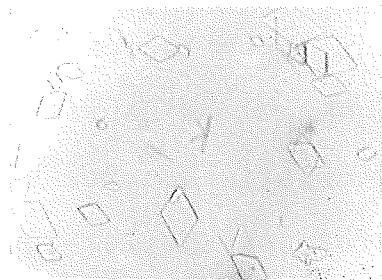


Abb.22c Calcium-cyanotechnetat

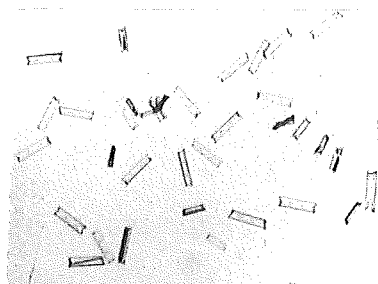


Abb.22d Cadmium-cyanotechnetat

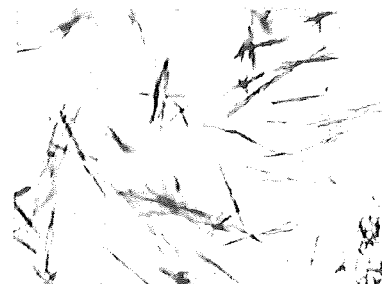


Abb.22e Blei-cyanotechnetat

Abb.22a stellt eine Fällung von Thallium-cyanotechnetat dar. Die Kristalle sind vorwiegend nadelförmig, oft spießig und wachsen leicht zu größeren Agglomeraten zusammen. Die spießige Kristallform läßt sich auch makroskopisch erkennen und wurde schon auf S. 24 beschrieben. Magnesium-Ionen führten wie  $\text{Sr}^{++}$ - und  $\text{Ba}^{++}$ -

Ionen zur Fällung sternchenförmiger Gebilde (Abb.22b). Die Löslichkeitsabnahme war vom Magnesium- über Strontium- zum Barium-Salz auf Grund abnehmender Kristallgröße offensichtlich. Auch aus konzentrierten Lösungen an  $K^+$ -,  $Rb^+$ - oder  $Cs^+$ -Ionen erfolgte die Abscheidung von Kristallen in ähnlichen Sternformen.  $Ca^{++}$ -Ionen bewirkten dagegen die Fällung völlig anderer, rautenförmiger, leicht löslicher Kristalle (Abb.22c). Mit  $Cd^{++}$ -Ionen entstanden Stäbchen, die an den Enden - wahrscheinlich wegen Zwillingsbildung - Einkerbungen zeigten (Abb.22d).  $Pb^{++}$ -Ionen bildeten lange, nadelförmige Kristalle, die oft zu Büscheln vereinigt waren (Abb.22e).

Die hier abgebildeten Kristalle konnten unter verschiedenen Fällungsbedingungen mehrfach reproduziert werden und sind deshalb als charakteristisch anzusehen. Die Kristallfarbe war weitgehend durch die Farbe des Komplex-Ions bestimmt und variierte zwischen hellgelb und gelbbraun.

#### E. Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

##### Wertigkeit

Nach den beschriebenen Untersuchungen bildet Technetium einen Cyano-Komplex, in dem es als Zentralatom in der Oxydationsstufe +4 auftritt. Die Vierwertigkeit des Technetiums wird durch die Komplex-Darstellung begründet, die auch bei Ausschluß von Oxydations- und Reduktionsmitteln gelingt.

Der Versuch, die Wertigkeit des Zentralatoms direkt oxydimetrisch über potentiometrische Indizierung zu bestimmen, führte wegen der geringen Mengen an reinem Komplex-Salz und der anscheinend gleichzeitigen Oxydation der Cyano-Gruppen nicht zum Ziel. COLTON,

DALZIEL u.a.<sup>(35)</sup> fanden bei polarographischer Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen in Gegenwart von KCN, daß stufenlos drei Elektronen pro Ion unter Bildung der Ladungsstufe  $\text{Tc}^{+4}$  aufgenommen wurden. Sie schlossen daraus in Übereinstimmung mit den eigenen Ergebnissen, daß Technetium einen Cyano-Komplex mit vierwertigem Zentralatom bildet.

Die Feststellung bestätigt den auf S.17 f. hervorgehobenen Unterschied zwischen Technetium und Rhenium in der Stabilität der Oxydationsstufe +5. Nach Abschnitt C.9. führt auch die Oxydation des Cyanotechnetat(IV) nicht zu einem Komplex mit fünfwertigem Technetium, sondern unter Überspringung der Ladungsstufen +5 und +6 unmittelbar zum Pertechnetat.

#### Formel

Die am Thallium-cyanotechnetat(IV)-Komplex für Thallium, Technetium und Stickstoff gefundenen Analysen-Werte sind in Tab.18 mit den zugehörigen Atomverhältnissen zusammengefaßt.

Tab.18 Analysenwerte und Atomverhältnisse

	Tl	Tc	N
Gewichts-%	71,1	11,2	6,20
Atomverhältnis	3,07	: 1,00	: 3,91

Unter der Voraussetzung, daß der Komplex ein Atom Technetium enthält, also einkernig ist, wären danach im Molekül drei Atome Tl und vier Atome N anzunehmen. Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die Zahl der Tl-Atome. Wie schon auf S.52 erwähnt wurde, darf behauptet werden, daß die Zahl der N-Atome mit der Zahl der CN-Gruppen identisch ist. Nach dem I.R.-Spektrum (Abb.6) kommt andersar-

tig als in den CN-Gruppen gebundener Stickstoff im Komplex-Salz nicht vor. Das bei der Hydrolyse von KCN nach der Gleichung



gebildete  $\text{NH}_3$  entweicht aus der heißen, alkalischen Lösung.

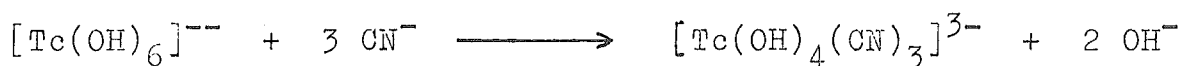
Das Vorliegen eines mehrkernigen Cyanotechnetat-Komplexes steht nicht außer Diskussion, ist jedoch unwahrscheinlich. Mehrkern-Komplexe sind bisher hauptsächlich vom dreiwertigen Chrom und den Elementen der VIII. Gruppe des Periodensystems, besonders Kobalt, bekannt geworden. Unter den Elementen der VII. Nebengruppe hat man der Mangan-Verbindung  $\text{Mn}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN}$  auf Grund ihrer Farbe und Schwerlöslichkeit nicht die Formel  $\text{K}[\text{Mn}(\text{CN})_3]$  zugeschrieben, sondern die Zweikern-Struktur  $\text{K}_2[\text{MnMn}(\text{CN})_6]$  gewählt. CN- oder OH-Gruppen als Brücken-Liganden zwischen den Zentralatomen sollten aber wegen neuer Bindungsverhältnisse Anlaß zum Auftreten neuer Absorptionsbanden im I.R.-Spektrum geben. Ihre Abwesenheit im Spektrum des Thallium-cyanotechnetats darf als Hinweis für das Vorliegen eines Einkern-Komplexes gewertet werden.

Einen Einblick in die Kinetik der Komplexbildung und Aufschluß über die Komplex-Zusammensetzung gibt der auf S.30f. beschriebene zweite Thallium-cyanotechnetat-Komplex  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$ . Die Verbindung war mit  $\text{Tl}^+$ -Ionen aus der weinroten Reaktionslösung von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat und KCN-Lösung gefällt worden. Ebenso wie die weinrote Lösung durch Erhitzen in die gelbe überging (s. Abb.9!), ließ sich  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  in Gegenwart von  $\text{CN}^-$ -Ionen durch Erhitzen in  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  überführen, wobei nachweislich keine Oxydation des Tc-Zentralatoms eintritt. In beiden Verbindungen besitzt Technetium deshalb die Ladungszahl +4. Die beobachteten Erscheinungen er-

klären sich am ehesten durch die Annahme, daß  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  bezüglich der Zahl der an das Zentralatom angelagerten CN-Gruppen ein Zwischenprodukt bei der Bildung von  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  ist. Auch die aus Abb.9 ersichtliche deutliche Extinktionszunahme der 380 mμ-Bande durch Erhitzen der weinroten Lösung steht mit der Annahme in Übereinstimmung, wenn man die Bande Übergängen der Elektronen zuordnet, die die Bindung zwischen Technetium-Zentralatom und CN-Gruppen bewirken.

Die in Abb.10 dargestellten I.R.-Spektren von  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$  und  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  unterscheiden sich neben der verschiedenen Lage und Intensität der CN-Valenzschwingungs-Banden noch durch Intensität und Struktur der Tc-O-Schwingungs-Banden bei  $910 \text{ cm}^{-1}$ . Die Tc-O-Bande des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  ist - trotz gleicher Einwaagen für beide Aufnahmen - merklich breiter, die CN-Bande schwächer als die entsprechenden Banden des  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$ . Es ist deshalb ebenfalls in Einklang mit der obigen Erklärung anzunehmen, daß die Zahl der OH-Gruppen bzw. der Sauerstoff-Atome im  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  größer, die der CN-Gruppen kleiner ist als im  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{I}}$ .

Ausgehend von einem Hydroxotechnetat(IV)-Ion<sup>+</sup> wäre danach die Entstehung des Hydroxocyanotechnetat(IV)-Ions durch sukzessiven Ersatz von OH-Gruppen durch CN-Gruppen bzw. durch deren Anlagerung zu deuten, wie folgendes Schema veranschaulicht.




---

<sup>+</sup> Die Bildung von Hydroxotechnetat(IV) konnte von uns experimentell durch Auflösen von  $\text{TcO}_2$ -Hydrat in konz. Kalilauge sichergestellt werden. Die rotgelbe Lösung besitzt bei 410 mμ ein breites Absorptionsmaximum und oxydiert sich äußerst schnell zu  $\text{TcO}_4^-$ .  $\text{TcO}_2$ -Hydrat hat demnach deutlich amphoteren Charakter.

$[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$  ist nach der Analyse des  $(\text{Tl}-\text{Tc}-\text{CN})_{\text{I}}$  das dem Komplex-Salz zugehörige Anion, dessen negative Ladungen sämtlich durch  $\text{Tl}^+$ -Ionen kompensiert sind, so daß die Formel  $\text{Tl}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$  resultiert. Unter Austritt von einem Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  ist für das feste, getrocknete Salz auch die Formel  $\text{Tl}_3[\text{TcO}(\text{OH})(\text{CN})_4]$  möglich. Stöchiometrisch gebundenes Kristallwasser enthält die Verbindung nach S. 54ff. nicht, wie überhaupt die meisten  $\text{Tl}(\text{I})$ -Salze wasserfrei kristallisieren. Die Molmasse des Thallium-trihydroxo-tetracyano-technetat(IV) beträgt 867,18 g; sie liegt um weniger als 2% unter der zu 884 g bestimmten Molmasse.

Da die Darstellung des  $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ions bereits in Gegenwart hoher  $\text{CN}^-$ -Ionen-Konzentration erfolgte, dürfte in wässriger Lösung ein weiterer Ersatz der  $\text{OH}^-$ -Ionen durch  $\text{CN}^-$ -Ionen im Komplex ausgeschlossen sein. Das Gleichgewicht



wäre demzufolge in wässriger Lösung weitgehend nach rechts verschoben.

Die gleiche Hydrolyse-Erscheinung beobachtet man beim Cyanorhenat-Ion  $[\text{Re}(\text{CN})_8]^{3-}$ , das COLTON, PEACOCK und WILKINSON<sup>(19)</sup> nur in methanolischer Lösung darstellen konnten, weil im wässrigen Medium das Hydroxo-cyano-rhenat(V)-Ion  $[\text{Re}(\text{OH})_4(\text{CN})_4]^{3-}$  entsteht, das im festen Zustand als  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$  beschrieben wird.

#### Komplex-Stabilität.

Die erhebliche Zunahme der molaren Leitfähigkeit des  $\text{Tl}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$  mit abnehmender Konzentration (s. Abb. 14!) und



die bei Überprüfung des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes beobachtete Änderung der Extinktion mit der Verdünnung (s. Abb. 18!) sind auf Sekundär-Dissoziation des Komplex-Ions zurückzuführen. Nimmt man formal die Abspaltung von  $\text{CN}^-$ -Ionen nach



an, so muß wegen der Zunahme der Ionen-Zahl die molare Leitfähigkeit ansteigen bzw. die der Konzentration des Komplex-Ions  $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$  proportionale 380 m $\mu$ -Extinktion schwächer werden. Aus dem Vergleich der molaren Leitfähigkeitskurven von  $\text{Ti}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$  und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  folgt, daß die Komplex-Stabilität des  $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ions bedeutend kleiner ist als die des  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ions. Auch die Empfindlichkeit des Komplex-Ions gegenüber  $\text{H}^+$ -Ionen (s. S. 61ff.!) weist auf seine geringere Stabilität hin.

Die Abnahme des Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$  mit der Verdünnung erlaubt eine angenäherte Bestimmung der Komplex-Dissoziationskonstanten bzw. ihres reziproken Wertes, der Stabilitätskonstanten. Durch Kombination des OSTWALDschen Verdünnungsgesetzes mit dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz ergibt sich nach BABKO<sup>(36)</sup> unter der Annahme, daß der Dissoziationsgrad  $\alpha$  klein, d.h.  $1-\alpha \cong 1$  ist, folgende Beziehung

$$(19) \quad \frac{\epsilon_1 - \epsilon_n}{\epsilon_1} = \left( \frac{K_d}{c_1} \right)^{1/2} (\sqrt{n} - 1),$$

wenn  $\epsilon_1$  bzw.  $\epsilon_n$  die Extinktionskoeffizienten bei der Konzentration  $c_1$  bzw.  $c_n$  sind,  $n$  das Konzentrationsverhältnis  $\frac{c_1}{c_n}$  für  $c_1 > c_n$  und  $K_d$  die Dissoziationskonstante bedeuten. Für die Stabilitätskonstante  $K = 1/K_d$  erhält man durch Umformung von Gl. (19)

$$(19a) \quad K = \frac{(\sqrt{n} - 1)^2}{c_1 \cdot \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_n)^2}{\epsilon_1^2}}$$

Aus Tab.14 entnimmt man für die maximale Konzentration  $c_1 = 1,26 \cdot 10^{-5}$ , für die niedrigste Konzentration  $c_n = 0,0506 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .  $n$  ist also gleich  $c_1/c_n = 24,98$ . Aus den zugehörigen Extinktionen errechnen sich die Extinktionskoeffizienten zu  $\epsilon_1 = 4,74 \cdot 10^4$  und  $\epsilon_n = 4,27 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Nach Einsetzen dieser Werte in Gl.(19a) ergibt sich die Stabilitätskonstante zu

$$K = \underline{(1,3 \pm 0,6) \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}}$$

Da Gl.(19a) das OSTWALDsche Verdünnungsgesetz voraussetzt, das die Dissoziation eines binären Elektrolyten behandelt, ist die berechnete Stabilitätskonstante nur für die Dissoziation des Komplex-Ions in zwei Ionen gültig. Der angegebene Fehler ist der sog. mittlere Fehler, der aus den absoluten Fehlern der einzelnen Meßwerte folgt.

Aus der Dissoziationskonstanten  $K_d = 1/K = 7,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$  läßt sich über die thermodynamische Beziehung

$$(20) \quad \Delta G = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log K_d$$

die Reaktionsarbeit  $\Delta G$  der Bildung des Komplex-Ions abschätzen. Mit der Gaskonstanten  $R = 1,98 \text{ cal.grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  und der absoluten Temperatur  $T = 293^\circ \text{K}$  erhält man

$$\underline{\Delta G = (10,8 \pm 0,3) \cdot 10^3 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

#### IV. Cyanotechnetat(I)

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind vom Mangan und Rhenium auch die Cyanokomplex-Ionen  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{5-}$  und  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$  bekannt, in denen die beiden Elemente die Oxydationsstufe +1 einnehmen. MANCHOT und GALL<sup>(37)</sup> beschrieben schon 1928 die Darstellung der Verbindung  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ . Der analoge Cyanokomplex des Rheniums wurde erst neuerdings von CLAUSS und LISSNER<sup>(18)</sup> isoliert. Durch Einwirkung von Kalium-Amalgam auf eine konzentrierte, wässrige Lösung von  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  und KCN unter Stickstoff als Schutzgas gelang ihnen die Abscheidung eines bläulichgrünen Niederschlags der angeblichen Zusammensetzung  $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Sie stellten weiterhin fest, daß die Verbindung in einem kubisch flächenzentrierten Gitter kristallisiert und bestimmten die Gitterkonstante.

Die Existenz der Cyano-Komplexe des einwertigen Mangans und Rheniums ließ vermuten, daß Technetium als homologes Element ebenfalls befähigt ist, die Ladungszahl +1 anzunehmen und in Gegenwart von  $\text{CN}^-$ -Ionen einen analogen Komplex zu bilden.

##### A. Versuche zur Darstellung von Cyanotechnetat(I).

Auch bei Reduktion KCN-haltiger, wässriger  $\text{KReO}_4$ -Lösungen mit Kalium-Amalgam beobachteten CLAUSS und LISSNER die Entstehung einer blaugrünen,  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$ -Ionen enthaltenden Lösung, aus der jedoch die Abscheidung des  $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  wegen zu niedriger Aus-

gangskonzentrationen an gelöstem Perrhenat nicht gelang. Um zunächst das analoge Verhalten des Technetiums zu prüfen, wurde in entsprechender Weise eine verdünnte, wässrige Lösung von  $\text{KTcO}_4$  in Gegenwart von überschüssigem KCN mit Kalium-Amalgam behandelt. Über gelbe und gelbgrüne Farbtöne wurde die Lösung schließlich grasgrün. In Abb. 23 ist ihr Spektrum mit dem einer ebenso dargestellten  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$ -Lösung verglichen. Die Absorption der im Überschuß vorhandenen  $\text{CN}^-$ -Ionen wurde über die Messung der Durchlässigkeit gegen eine gleich konzentrierte KCN-Lösung, die sich im Vergleichsstrahlengang befand, ausgeschlossen.

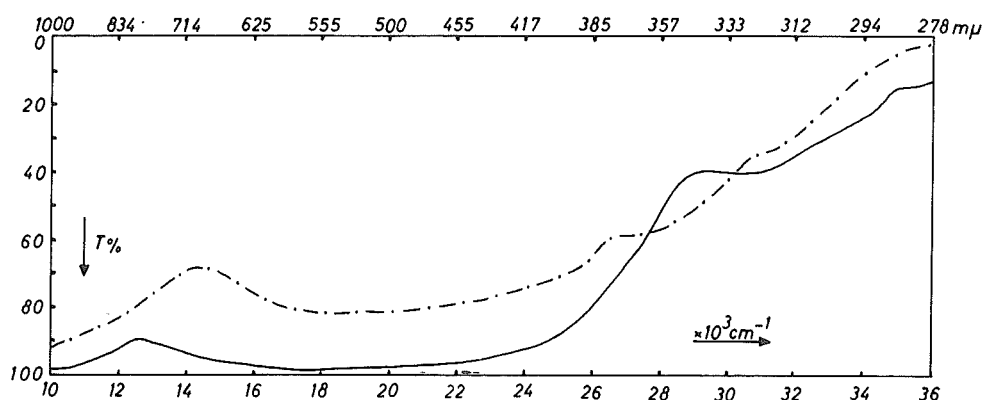


Abb. 23 Absorptionsspektren von  $\approx 10^{-3}$  molaren wässrigen Lösungen von  $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{5-}$  (ausgezogen) und  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$ -Ionen (strichpunktiert). Wirksame Schichtdicke 1,002 cm.

Abb. 23 zeigt, daß die beiden Lösungen analoge Absorptionsmaxima im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich besitzen, was auf ähnliche Elektronen-Anordnungen und Bindungsverhältnisse hinweist und nahelegt, daß  $\text{TcO}_4^-$ -Ionen unter den angeführten Bedingungen ebenfalls zur Oxydationsstufe +1 reduziert werden und das analoge Komplex-Ion  $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{5-}$  bilden können.

Die Abscheidung eines grünen Niederschlags konnte jedoch auch bei

Reduktion gesättigter, KCN-haltiger Lösungen von  $\text{KTcO}_4$  nicht beobachtet werden. Da die Isolierung des vermutlich gebildeten Komplexes zur weiteren Untersuchung und Identifizierung unbedingt erforderlich war, wurde versucht, ihn mit  $\text{Rb}^+$ -,  $\text{Cs}^+$ - oder  $\text{Tl}^+$ -Ionen auszufällen. Mit  $\text{Rb}^+$ - oder  $\text{Cs}^+$ -Ionen trat keine Fällung auf.  $\text{Tl}^+$ -Ionen ergaben einen ziegelroten, schwerlöslichen Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde.

Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme der Thallium-Fällung zeigte nur wenige verwaschene Interferenzlinien. Offenbar war sie so schwer löslich, daß sie mikrokristallin ausfiel.

Im I.R.-Spektrum der Verbindung war neben CN-Schwingungsbanden bei 2100 und 2050  $\text{cm}^{-1}$  eine Bande bei 1940  $\text{cm}^{-1}$  festzustellen.

Während die beiden ersten Banden den beschriebenen Cyanotechnetat(IV)-Komplexen  $\text{Tl}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$  und  $(\text{Tl-Tc-CN})_{\text{II}}$  zuzuordnen sind (s. Abb. 10!) schien die letzte dem gesuchten Cyanotechnetat(I) Komplex anzugehören, da nach CLAUSS und LISSNER dargestelltes  $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  ebenfalls bei 1940  $\text{cm}^{-1}$  eine stark ausgeprägte CN-Bande besaß. Der mit  $\text{Tl}^+$ -Ionen erhaltene Niederschlag löste sich sowohl in verdünnten Säuren als auch in ammoniakalischem  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## B. Kalium-cyanotechnetat(I).

### 1. Darstellung.

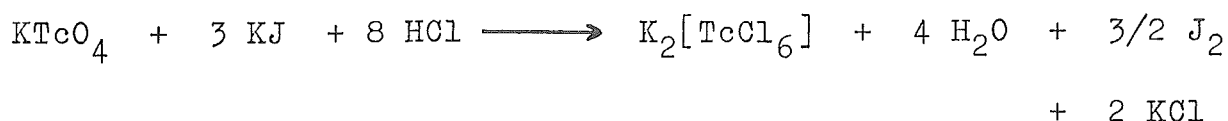
An der Existenz eines Cyanokomplexes des einwertigen Technetiums bestanden nach den orientierenden Versuchen kaum noch Zweifel; da jedoch das abgeschiedene Thallium-Salz wegen seiner Schwerlöslichkeit und schlechten Kristallisationsfähigkeit nur schwierig im Hinblick auf chemische Zusammensetzung und physikalisch-

chemische Eigenschaften untersucht werden konnte, erschien doch die Isolierung des Komplexes aus konzentrierterer Lösung durch Fällung mit einem Alkali-Salz zweckmäßig. Es wurde deshalb versucht, das Kalium-Salz des Cyanotechnetat(I)-Komplexes nach ähnlichen Methoden abzuscheiden, wie die Isolierung des  $K_5[Re(CN)_6]$  beschrieben ist.

Zur Darstellung des  $K_5[Re(CN)_6]$  reduzierten CLAUSS und LISSNER ein Gemisch von 1 g  $K_2[ReCl_6]$  in 25 ml Wasser und 6,5 g KCN in 15 ml Wasser. Die Reduktion wurde in einem birnenförmigen Reduktionsgefäß unter Stickstoff durchgeführt, der abgeschiedene Cyano-Komplex auf einer Fritte abgesaugt, mit 40 %igem Äthanol, absolutem Äthanol und absolutem Äther gewaschen und schließlich im Stickstoffstrom getrocknet.

Eine Übertragung des Verfahrens war nur teilweise möglich, da das  $[TcCl_6]^{--}$ -Ion im Gegensatz zum  $[ReCl_6]^{--}$ -Ion schon in neutraler, wässriger Lösung vollständige Hydrolyse unter Abscheidung von  $TcO_2$ -Hydrat erleidet. Deshalb war zunächst die Wiederauflösung des  $TcO_2$ -Hydrats in überschüssiger KCN-Lösung unter Bildung des beschriebenen  $[Tc(OH)_3(CN)_4]^{3-}$ -Ions erforderlich. Wegen der geringfügigen Substanzmengen mußte auch die apparative Anordnung geändert werden.

10,02 mg  $NH_4TcO_4$  wurden in wenigen ml Wasser gelöst, die Lösung mit 4,1 mg KOH versetzt und auf dem Wasserbad zur Trockene eingengt, um das Ammonium-Salz vollständig in das Kalium-Salz zu überführen. Die Reduktion des erhaltenen  $KTcO_4$  zum  $K_2[TcCl_6]$  erfolgte mit 30,6 mg KJ in Gegenwart von etwa 1 ml konz. Salzsäure nach der Reaktionsgleichung



Das Gemisch mußte zur Vervollständigung der Umsetzung erhitzt und zur Trockene gebracht werden. Da keine Angaben über den Dampfdruck des  $K_2[TcCl_6]$  und möglicher Zwischenprodukte bekannt sind, war zur Vermeidung einer eventuellen Kontamination das Eindampfen des Gemisches im abgeschlossenen System vorzunehmen. Folgende Skizze zeigt die verwendete einfache Anordnung.

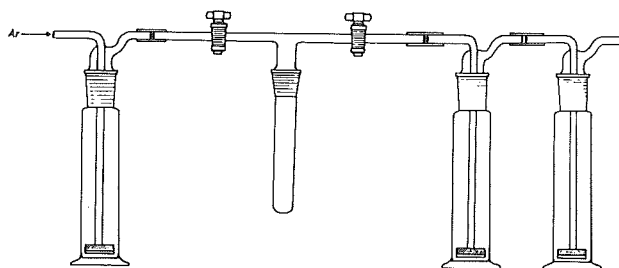


Abb.24 Apparative Anordnung zur Darstellung von  $K_2[TcCl_6]$ .

Das im Rohransatz befindliche Reaktionsgemisch wurde unter Überleiten eines schwachen Argon-Gasstromes im Luftbad erwärmt. Die verdünnte,  $H_2O_2$ -haltige Natronlauge in den Waschflaschen absorbierte neben austretenden  $J_2$ - und  $HCl$ -Dämpfen auch eventuell flüchtige Technetium-Verbindungen. Nach Eindampfen der salzsauren Lösung bis zur Trockene wurde zur Überprüfung der Vollständigkeit der Umsetzung erneut wenig  $KJ$  und konz. Salzsäure zugegeben und der Vorgang wiederholt, bis sich keine  $J_2$ -Dämpfe mehr bildeten. Die Badtemperatur betrug etwa  $120^\circ C$ . Nach Beendigung der Reaktion war in der Natronlauge der Waschflaschen keine Aktivität nachzuweisen. Selbst das oberhalb des Rohransatzes kondensierte Destillat erwies sich als inaktiv. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß bei der Reaktion flüchtige Technetium-Verbindungen auftreten.

Der im Reaktionsrohr hinterbliebene gelbbraune Rückstand wurde

mit einer Lösung von 140 mg KCN in 1 ml Wasser versetzt, wobei  $\text{TcO}_2$ -Hydrat sehr feinteilig ausfiel und sich zum Teil bereits bei Zimmertemperatur wie auf S.21 beschrieben löste. Zur Vervollständigung der Lösung wurde das Gemisch 1 bis 2 Stunden unter Argon auf dem Wasserbad erhitzt, während dessen die bekannte braungelbe Farbe des  $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ions auftrat. Die durch Zentrifugieren gereinigte Lösung wurde im Exsikkator bis fast zur Sättigung eingeeengt, um für die Reduktion zum Cyanotechnetat(I) und zur Abscheidung des Kalium-Salzes eine möglichst hohe Ausgangskonzentration zu erreichen. Die Reduktion der  $\text{K}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$ -Lösung erfolgte in der in Abb.25 skizzierten Apparatur.

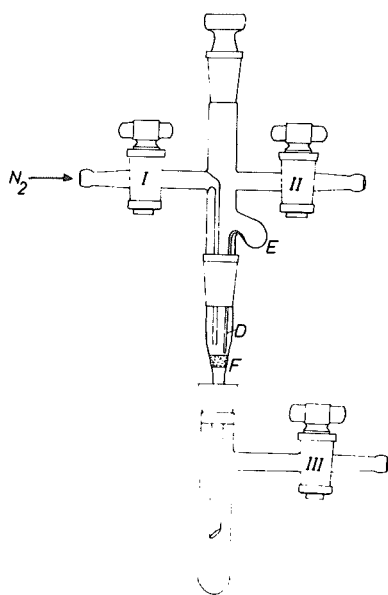
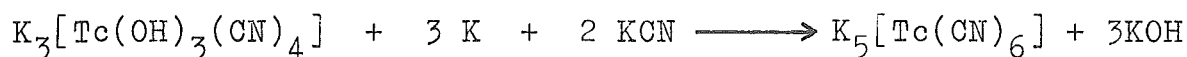


Abb.25 Apparatur zur Darstellung und Reinigung von Kalium-cyanotechnetat(I).

In die zunächst horizontal gelegte Apparatur wurde mit Hilfe einer gebogenen Pipette die  $\text{K}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$ -Lösung in die seitliche kugelförmige Erweiterung E gegeben, die ein Volumen von etwa  $2 \text{ cm}^3$  hat. Etwa 1 g 3,5 %iges Kalium-Amalgam wurde in Form kleiner



Würfel von 1 bis 2 mm Kantenlänge in die Lösung eingeführt und unter Durchleiten von nachgereinigtem Stickstoff durch die Apparatur bei leichtem Schütteln der Lösung die Reduktion begonnen. Formal läßt sie sich durch die Gleichung



ausdrücken, wenn man die später bestätigte Formel  $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$  für das darzustellende Kalium-cyanotechnetat(I) voraussetzt.

Die Farbe der Lösung änderte sich sehr rasch von hellgelb über grau nach grün. Schon nach ungefähr 1/2 min setzte sich ein kristalliner Niederschlag ab. Mit Verbrauch des Kalium-Amalgams lag eine graugrüne Suspension vor, die gelbe Farbe der Ausgangslösung war verschwunden. Die Apparatur wurde wieder in die vertikale Lage gebracht, die Hähne I und II geschlossen, Hahn III mit dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe verbunden und der vom Dorn D auf die Fritte F abtropfende Niederschlag abgesaugt. Die in der Erweiterung E befindlichen restlichen Niederschlagsmengen wurden mit 40 %igem Äthanol als Waschflüssigkeit ebenfalls auf die Fritte gespült, während das Quecksilber in E zurückblieb. Anschließend wurde der Niederschlag mit wenig absolutem Äthanol und Äther ausgewaschen. Die Waschflüssigkeiten waren vorher durch Einleiten von Stickstoff weitgehend von gelöstem Sauerstoff befreit worden. Der nahezu trocken gesaugte Niederschlag wurde im mit Argon gefüllten und evakuierten Exsikkator über  $\text{P}_2\text{O}_5$  vollständig getrocknet. Er war hell olivgrün und durch Oxydation nur oberflächlich dunkel gefärbt. Bezogen auf die Einwaage an  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  betrug die Ausbeute 60 bis 80 % .

## 2. Spektralphotometrische Untersuchungen.

Zur Prüfung der dargestellten Verbindung auf Zusammensetzung und Reinheit wurde ein I.R.-Spektrum aufgenommen und mit dem des  $K_5[Re(CN)_6]$  verglichen (Abb.26).

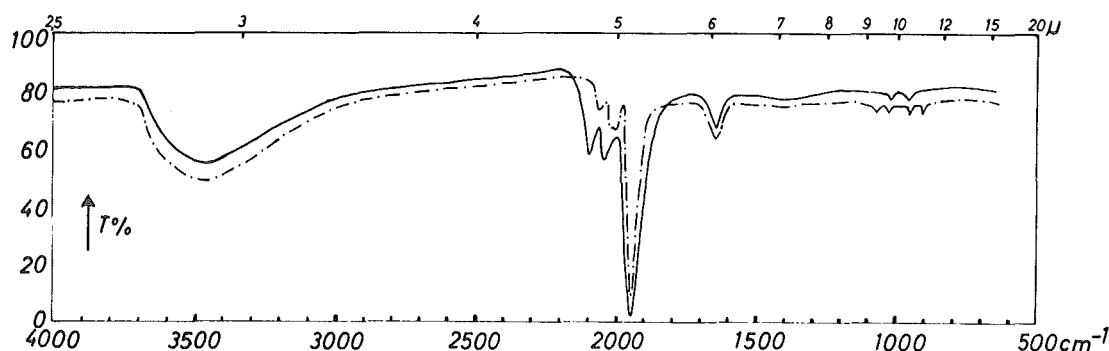


Abb.26 I.R.-Spektrum des vermuteten Kalium-cyanotechnetat(I) (ausgezogen) und des  $K_5[Re(CN)_6]$  (strichpunktiert). Einwaagen 0,5mg.

Beide Spektren verlaufen sehr ähnlich. Die CN-Valenzschwingungsbande des Kalium-cyanotechnetats liegt bei  $1950\text{ cm}^{-1}$ , die des  $K_5[Re(CN)_6]$  bei  $1940\text{ cm}^{-1}$ , so daß der Unterschied von  $10\text{ cm}^{-1}$  nur wenig größer als der Reproduzierbarkeitsfehler des Spektrophotometers von etwa  $\pm 3\text{ cm}^{-1}$  ist. Die Absorptionen des Cyanotechnetats bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  sind sehr wahrscheinlich CN-Schwingungen der beschriebenen Cyano-Komplexe des vierwertigen Technetiums zuzuordnen (Abb.10). Ebenso dürften die Banden des  $K_5[Re(CN)_6]$  zwischen  $2000$  und  $2100\text{ cm}^{-1}$  den CN-Schwingungen von Rhenium-Komplexen mit höherwertigem Zentralatom zugehören. Die schwächeren Absorptionen im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  konnten noch nicht gedeutet werden. Die auffällige Ähnlichkeit des Cyanotechnetat-Spektrums mit dem des  $K_5[Re(CN)_6]$  darf fast als Beweis dafür angesehen werden, daß durch Reduktion des Cyanotechnetat(IV)-Ions ein Cyano-Komplex des ein-

wertigen Technetiums entstanden ist.

Auch das I.R.-Spektrum des  $K_5[Mn(CN)_6]$  wurde aufgenommen. Es unterscheidet sich nur geringfügig von dem des  $K_5[Re(CN)_6]$  und ist in Abb.26 der Übersichtlichkeit halber nicht wiedergegeben. Das Maximum seiner CN-Valenzschwingungsbande liegt bei  $1930\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Aufnahme des Absorptionsspektrums im sichtbaren und ultravioletten Bereich wurde eine Probe des olivgrünen Kalium-cyanotechnetats in einer 0,4 molaren wässrigen NaCN-Lösung unter Einleiten von Stickstoff gelöst. Die Durchlässigkeit der Lösung wurde gegen eine gleichkonzentrierte NaCN-Lösung gemessen. Das Spektrum stimmte mit dem der Lösung überein, die durch Reduktion von  $NH_4TcO_4$  mit Kalium-Amalgam in KCN-Lösung erhalten worden war. (s. Abb.23!). Obwohl die gemessene Lösung sich in einer mit Schliffstopfen verschlossenen Küvette befand, war bereits nach wenigen Minuten die Absorption im sichtbaren Bereich bei  $810\text{ m}\mu$  fast vollständig verschwunden, während gleichzeitig die dem  $[Tc(OH)_3(CN)_4]^{3-}$ -Ion zugehörige Bande stark hervortrat. Diese Änderung des Spektrums beruhte offenbar auf einer raschen Oxydation des Cyanotechnetat(I) zum Cyanotechnetat(IV). Das gleichzeitige Auftreten weiterer Absorptionsbanden, die eventuell anderen Oxydationsstufen hätten zugeschrieben werden können, war nicht zu beobachten.

Eine angenäherte Bestimmung des Extinktionskoeffizienten für  $\lambda = 810\text{ m}\mu$  ergab unter Annahme der weiter unten begründeten Formel  $K_5[Tc(CN)_6]$  einen Wert von  $\epsilon_{810\text{m}\mu} = 1,2 \cdot 10^2\text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 3. Röntgenometrische Bestimmung der Gitterkonstanten.

CLAUSS und LISSNER konnten das DEBYE-SCHERRER-Diagramm des  $K_5[Re(CN)_6]$  nach einem kubisch flächenzentrierten Gitter indizieren und bestimmten die Gitterkonstante der Verbindung zu  $a = 12,05 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Nach TREADWELL und RATHS<sup>(38)</sup> kristallisiert  $K_5[Mn(CN)_6]$  im tetragonalen Kristallsystem mit den Gitterkonstanten  $a = 16,35 \pm 0,03 \text{ \AA}$  und  $c = 13,11 \pm 0,03 \text{ \AA}$ .

In Anlehnung an die von CLAUSS und LISSNER gegebenen Vorschriften gelang es,  $K_5[Re(CN)_6]$  und  $K_5[Mn(CN)_6]$  weitgehend frei von Oxydationsprodukten darzustellen. Ihre Reinheit konnte nach S.84 auf Grund der CN-Valenzschwingungsbanden beurteilt werden. Pulveraufnahmen an beiden Verbindungen ergaben, daß Lage und Intensität ihrer Interferenzlinien nahezu übereinstimmten und die ausgemessenen Glanzwinkel-Werte sich im Unterschied zu den Angaben von TREADWELL und RATHS auch für  $K_5[Mn(CN)_6]$  einem kubisch flächenzentrierten Gitter zuordnen ließen. Es war deshalb zu erwarten, daß Kalium-cyanotechnetat(I) ebenfalls im gleichen Gitter kristallisiert, falls es die dem Mangan- und Rhenium(I)-Komplex analoge chemische Zusammensetzung besitzt. Tatsächlich zeigten DEBYE-SCHERRER-Diagramme nach Abschnitt B.1. dargestellten Technetium-cyano-Komplexes die gleiche Anordnung und Intensität der Interferenzlinien wie die von  $K_5[Mn(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$ . In Abb.27 sind die Photometer-Kurven der Röntgenfilme der drei Cyano-Komplexe mit einwertigem Mangan, Technetium und Rhenium wiedergegeben. Die entsprechenden Linien sind besonders für große  $\vartheta$ -Werte gegeneinander verschoben. Da nach der für das kubische Kristall-

system geltenden quadratischen Form

$$(21) \quad \sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

der Sinus des Glanzwinkels  $\vartheta$  umgekehrt proportional der Gitterkonstanten  $a$  ist, folgt daraus, daß in Übereinstimmung mit der Erwartung die Gitterkonstante des  $K_5[Mn(CN)_6]$  kleiner ist als die der beiden anderen Komplex-Salze, entgegen der Erwartung jedoch die Gitterkonstante des  $K_5[Tc(CN)_6]$  größer ist als die des  $K_5[Re(CN)_6]$

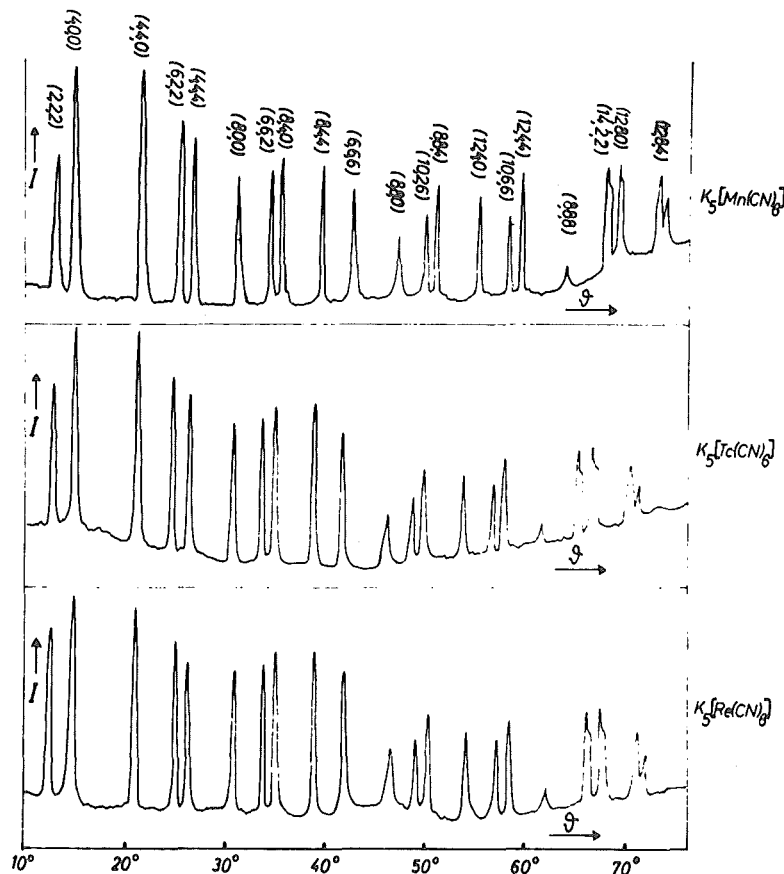


Abb.27 Beugungsintensitäten  $I$  in Abhängigkeit vom Glanzwinkel  $\vartheta$  für  $K_5[Mn(CN)_6]$ ,  $K_5[Tc(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$ .

Aufnahmebedingungen:  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, 35 kV, 20 mA, Belichtungszeit 30 h, Markröhrchen-Durchmesser 0,30 mm.

Die Auswertung der nach der asymmetrischen Methode aufgenommenen Diagramme ist in den Tab.19a-c zusammengestellt.

Tab.19a Auswertung der asymmetrischen Pulver-Aufnahme von  $K_5[Mn(CN)_6]$ .

Nr.	$\vartheta^\circ$	$\sin^2\vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	a[Å]	z
1	13,00	0,05060	0,05044	2 2 2	11,871	$\alpha$
2	15,05	0,06742	0,06726	4 0 0	11,875	"
3	21,57	0,13516	0,13452	4 4 0	11,861	"
4	25,54	0,18588	0,18496	6 2 2	11,860	"
5	26,75	0,20259	0,20178	4 4 4	11,865	"
6	31,30	0,26990	0,26904	8 0 0	11,871	"
7	34,48	0,32049	0,31948	6 6 2	11,871	"
8	35,51	0,33739	0,33630	8 4 0	11,870	"
9	39,48	0,40425	0,40356	8 4 4	11,879	"
10	50,09	0,58837	0,58753	10 6 2	11,881	$\alpha_1$
11	51,08	0,60532	0,60431	8 8 4	11,880	"
12	55,07	0,67215	0,67146	12 4 0	11,884	"
13	58,22	0,72264	0,72182	10 6 6	11,883	"
14	59,29	0,73919	0,73861	12 4 4	11,885	"
15	67,75	0,85662	0,85611	14 2 2	11,887	"
16	69,13	0,87308	0,87290	12 8 0	11,889	"
17	75,83	0,94007	0,94004	12 8 4	11,890	"

Tab.19b Auswertung der asymmetrischen Pulver-Aufnahme von  $K_5[Te(CN)_6]$ .

Nr.	$\vartheta^\circ$	$\sin^2\vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	a[Å]	z
1	12,74	0,04863	0,04866	2 2 2	12,109	$\alpha$
2	14,78	0,06508	0,06488	4 0 0	12,087	"
3	21,13	0,12995	0,12976	4 4 0	12,097	"

Fortsetzung von Tab.19b

Nr.	$\vartheta^\circ$	$\sin^2\vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	a[Å]	z
4	25,03	0,17901	0,17842	6 2 2	12,086	$\alpha$
5	26,20	0,19943	0,19464	4 4 4	12,097	"
6	30,65	0,25989	0,25952	8 0 0	12,097	"
7	33,75	0,30866	0,30818	6 6 2	12,096	"
8	34,74	0,32473	0,32440	8 4 0	12,100	"
9	38,61	0,38940	0,38928	8 4 4	12,104	"
10	49,81	0,58356	0,58294	8 8 4	12,100	$\alpha_1$
11	53,61	0,64803	0,64771	12 4 0	12,103	"
12	56,57	0,69649	0,69629	10 6 6	12,1041	"
13	57,59	0,71272	0,71248	12 4 4	12,1040	"
14	65,35	0,82604	0,82583	14 2 2	12,1044	"
15	66,59	0,84215	0,84203	12 8 0	12,1050	"
16	72,23	0,90686	0,90680	12 8 4	12,1056	"
17	77,82	0,95549	0,95538	14 6 2	12,1052	"

Tab.19c Auswertung der asymmetrischen Pulver-Aufnahme von  $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ .

Nr.	$\vartheta^\circ$	$\sin^2\vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2\vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	a[Å]	z
1	12,81	0,04916	0,04925	2 2 2	12,044	$\alpha$
2	14,84	0,06560	0,06567	4 0 0	12,039	"
3	21,24	0,13125	0,13134	4 4 0	12,037	"
4	25,16	0,18075	0,18059	6 2 2	12,028	"
5	26,34	0,19687	0,19701	4 4 4	12,037	"
6	30,83	0,26265	0,26268	8 0 0	12,034	"
7	33,93	0,31156	0,31193	6 6 2	12,040	"
8	34,94	0,32801	0,32835	8 4 0	12,039	"
9	38,88	0,39399	0,39402	8 4 4	12,034	"
10	49,22	0,57338	0,57365	10 6 2	12,036	$\alpha_1$
11	50,19	0,59009	0,59003	8 8 4	12,032	"
12	54,07	0,65566	0,65559	12 4 0	12,032	"
13	57,09	0,70481	0,70476	10 6 6	12,0326	"

Fortsetzung von Tab.19c

Nr.	$\vartheta^\circ$	$\sin^2 \vartheta_{\text{beob.}}$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}}$	h k l	a[Å]	$\lambda$
14	58,12	0,72107	0,72115	12 4 4	12,0337	$\alpha_1$
15	66,10	0,83585	0,83588	14 2 2	12,0332	"
16	67,40	0,85232	0,85227	12 8 0	12,0327	"
17	73,34	0,91780	0,91783	12 8 4	12,0332	"
18	79,54	0,96704	0,96700	14 6 2	12,0328	"

Die für die Berechnung der Gitterkonstanten zu Grunde gelegten Wellenlängenwerte der  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung sind  $\alpha = 1,5418 \text{ Å}$  und  $\alpha_1 = 1,54050 \text{ Å}$ .

Die in den Tab.19 a-c angeführten Gitterkonstanten zeigen als Folge systematischer Fehler jeweils einen mehr oder weniger starken Gang in Abhängigkeit vom Glanzwinkel. Eine Beziehung zwischen dem relativen Fehler der Gitterkonstanten a und dem Glanzwinkel  $\vartheta$  erhält man durch Logarithmieren der Gl.(21) und anschließende Differentiation nach a.

$$\ln a = - \ln \sin \vartheta + \ln \lambda + \ln \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} - \ln 2$$

$$\frac{d(\ln a)}{d a} = \frac{d(- \ln \sin \vartheta)}{d \vartheta} \frac{d \vartheta}{d a}$$

$$1/a = - \cotg \vartheta \frac{d \vartheta}{d a} \quad \text{oder}$$

$$(22) \quad \frac{\Delta a}{a} = - \cotg \vartheta \cdot \Delta \vartheta$$

Unter der Voraussetzung, daß die Vermessung der  $\vartheta$ -Werte im gesamten Winkelbereich mit dem gleichen Fehler  $\Delta \vartheta$  behaftet ist, geht der relative Fehler  $\frac{\Delta a}{a}$  der Gitterkonstanten nach Gl.(22) für



$\vartheta \longrightarrow 90^\circ$  gegen Null.

Zur Bestimmung des genauesten Wertes der Gitterkonstanten  $a$  trägt man nach BRADLEY und JAY<sup>(23)</sup> für den Rückstrahlbereich der Glanzwinkel die  $a$ -Werte als Funktion von  $\cos^2 \vartheta$  auf. Die Meßpunkte liegen dann nahezu auf einer Geraden und durch lineare Extrapolation für  $\vartheta \longrightarrow 90^\circ$  erhält man einen Gitterkonstanten-Wert, der frei von systematischen Fehlern ist. (Abb. 28 a-c).

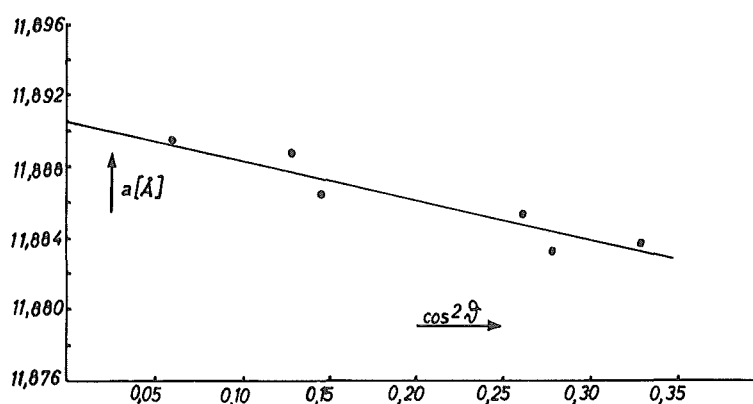


Abb. 28 a Gitterkonstanten-Bestimmung von  $K_5[Mn(CN)_6]$  durch Extrapolation.

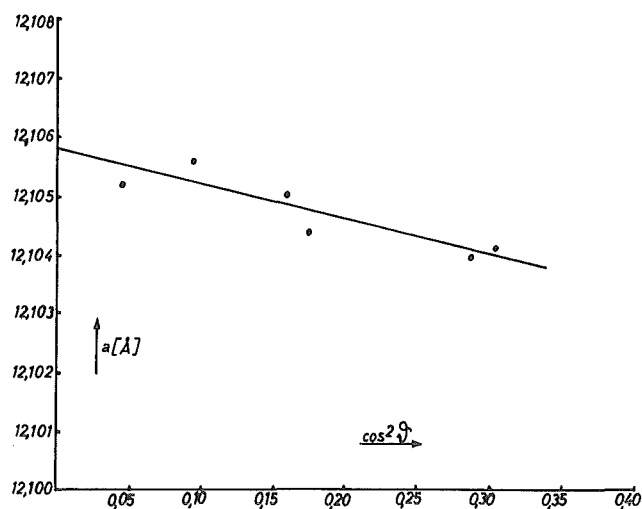


Abb. 28 b Gitterkonstanten-Bestimmung von  $K_5[Tc(CN)_6]$  durch Extrapolation.

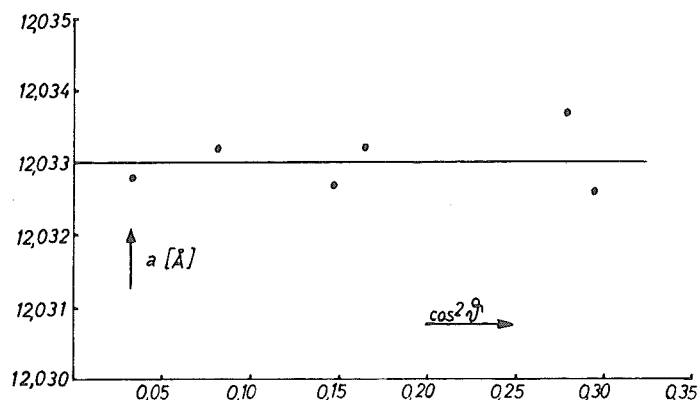


Abb.28 c Gitterkonstanten-Bestimmung von  $K_5[Re(CN)_6]$  durch Extrapolation.

Nach der graphischen Extrapolation ergibt sich die Gitterkonstante für

$$K_5[Mn(CN)_6] \text{ zu } a = 11,890 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$K_5[Tc(CN)_6] \text{ zu } a = 12,106 \pm 0,001 \text{ \AA}$$

$$K_5[Re(CN)_6] \text{ zu } a = 12,033 \pm 0,001 \text{ \AA} .$$

Der größere Gitterkonstanten-Fehler für  $K_5[Mn(CN)_6]$  beruht auf geringerer Schärfe der Interferenzlinien des zugehörigen Pulver-Diagramms.

### C. Diskussion der experimentellen Ergebnisse.

#### Formel.

CLAUSS und LISSNER<sup>(18)</sup> fanden für das von ihnen dargestellte Kalium-cyanorhenat(I) die Formel  $K_5[Re(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ . Den Hydratwasser-Gehalt bestimmten sie nicht direkt, sondern ermittelten ihn aus der Differenz der Analysen-Werte. Das in analoger Weise isolierte Kalium-cyanomanganat(I) formulierten sie in Übereinstimmung mit MANCHOT und GALL<sup>(37)</sup> bzw. TREADWELL und RATHS<sup>(38)</sup> als wasserfreies Komplex-Salz  $K_5[Mn(CN)_6]$ .

Nach den Ausführungen auf S.53ff. ist schon auf Grund der I.R.-Spektren der beiden Verbindungen die Anwesenheit von Kristallwasser auch im Kalium-hexacyanorhenat(I) sehr unwahrscheinlich.

Außerdem legt die auf S.86f. beschriebene Isomorphie von  $K_5[Mn(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$  nahe, daß beide Salze wasserfrei kristallisieren.

Für das isolierte, hell olivgrüne Kalium-cyanotechnetat darf nach Darstellungsweise, chemischen Eigenschaften, spektralphotometrischen und röntgenographischen Untersuchungen die analoge Formel  $K_5[Tc(CN)_6]$  angenommen werden. Hauptsächlich wird die Formel durch die außerordentliche Ähnlichkeit der I.R.-Spektren (Abb.26) und die Tatsache gestützt, daß das Komplex-Salz die gleiche Kristallstruktur wie  $K_5[Mn(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$  besitzt. Auch  $K_5[Tc(CN)_6]$  enthält unter Berücksichtigung von Lage und Form seiner OH-Valenzschwingungsbande bei  $3 \mu$  kein Kristallwasser.

### Komplex-Stabilität.

Im Hexacyanomanganat(I) und -rhenat(I) bilden  $Mn^{+}$ - und  $Re^{+}$ -Ionen mit den Elektronen der Cyano-Gruppen die Elektronen-Konfiguration des im Periodensystem ihnen folgenden Edelgases Krypton bzw. Radon. Ebenso nimmt das Komplex-Ion  $[Tc(CN)_6]^{5-}$  mit den 42 Elektronen des  $Tc^{+}$ -Ions und den 12 Elektronen der 6 CN-Gruppen unter Aufbau eines Durchdringungs-Komplexes die Konfiguration des Xensons ein. Für  $K_5[Mn(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$  konnte der aus der Elektronen-Anordnung folgende Diamagnetismus nachgewiesen werden,<sup>(18,38)</sup> es ist zu erwarten, daß auch  $K_5[Tc(CN)_6]$  diamagnetisch ist.

Die Stabilität der Edelgas-Konfiguration erklärt die im festen, trockenen Zustand beobachtete Beständigkeit der Komplexe gegen Oxydation durch Luft-Sauerstoff. Bei Zutritt feuchter Luft oxydieren sie sich jedoch leicht zu Cyano-Komplexen höher geladener Zentralatome. Die in Abb.26 bei größeren Wellenzahlen angedeuteten CN-Banden sind diesen zuzuordnen. In der Regel konnte festgestellt werden, daß die Valenzschwingungsbande der CN-Liganden sich mit zunehmender Ladungsstufe des Zentralatoms zu höheren Wellenzahlen verschiebt.

Bei Oxydation von  $K_5[Tc(CN)_6]$  traten im I.R.-Bereich nur die den beiden Cyano-Komplexen des vierwertigen Technetiums zugehörigen Banden bei 2050 und 2100  $cm^{-1}$  auf. Da ebenfalls im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich durch Oxydation des Cyanotechnetat(I) in wässriger Lösung nur die 380  $m\mu$ -Bande des  $[Tc(OH)_3(CN)_4]^{3-}$ -Ions erschien, sind die beschriebenen Cyano-Komplexe der Ladungsstufe +4 und +1 vermutlich die stabilsten des Technetiums.

# Kristallstruktur.

Die Pulver-Diagramme von  $K_5[Mn(CN)_6]$ ,  $K_5[Tc(CN)_6]$  und  $K_5[Re(CN)_6]$  lassen sich kubisch flächenzentrierten Gittern zuordnen. Die von TREADWELL und RATHS<sup>(38)</sup> angegebene Indizierung des Kristallgitters von  $K_5[Mn(CN)_6]$  nach dem tetragonalen System war mit den von uns gefundenen Glanzwinkel-Werten nicht vereinbar. Falls die Verbindung nicht auch in einer tetragonalen Modifikation vorkommen kann, ist zu vermuten, daß die Autoren ein unreines Produkt untersuchten.

Neben den aus den Photometer-Kurven in Abb. 27 zu entnehmenden Interferenzlinien waren auf dem Röntgen-Diagramm der drei Komplex-Salze noch sehr schwache Linien im Bereich kleiner  $\vartheta$ -Werte festzustellen, die jedoch zueinander nicht analog angeordnet waren und deshalb verschiedenen Oxydationsprodukten zugeschrieben wurden. Auch unter Einbeziehung dieser Linien konnten die Diagramme weder nach dem tetragonalen noch hexagonalen System indiziert werden. Daß die Salze kubisch kristallisieren, ließ sich auch polarisationsmikroskopisch bestätigen. Durch Umkristallisieren von  $K_5[Re(CN)_6]$  aus Wasser unter Ausschluß von Sauerstoff gewonnene blaugrüne Einkristalle erwiesen sich als isotrop. Das Elementarzellen-Volumen der Kristallgitter stand allerdings nur dann in Übereinstimmung mit den zu erwartenden makroskopischen Dichten, wenn jeweils die doppelten Indizes des kubisch flächenzentrierten Gitters den Interferenzlinien der Diagramme zugeordnet wurden.

Vorläufige pyknometrische Dichte-Bestimmungen ergaben für

$\rho_{K_5[Mn(CN)_6]} = 1,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{K_5[Tc(CN)_6]} = 1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und  $\rho_{K_5[Re(CN)_6]} = 2,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  bei 20° C. Aus Gl. (5) S. 16 erhält man mit diesen Werten, den Elementarzellvolumina  $V_{K_5[Mn(CN)_6]} =$

$1680,9 \text{ \AA}^3$ ,  $V_{K_5}[\text{Tc}(\text{CN})_6] = 1774,2 \text{ \AA}^3$  und  $V_{K_5}[\text{Re}(\text{CN})_6] = 1742,3 \text{ \AA}^3$  und den zugehörigen Molmassen die Zahl der in der Elementarzelle enthaltenen Moleküle zu ungefähr 4, wie für ein kubisch flächenzentriertes Gitter erwartet wird.

Besonders bemerkenswert ist die Feststellung, daß die Gitterkonstante des  $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$  mit  $12,106 \text{ \AA}$  größer ist als die des  $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  mit  $12,033 \text{ \AA}$ . Da der Radius des  $\text{Tc}^+$ -Ions sicher kleiner als der des  $\text{Re}^+$ -Ions ist, muß wegen der analogen Zusammensetzung und des gleichen Gitterbaus der Bindungsabstand zwischen dem  $\text{Re}^+$ -Ion und den CN-Gruppen im Komplex-Ion  $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{5-}$  kleiner sein, als der zwischen dem  $\text{Tc}^+$ -Ion und den CN-Gruppen im  $[\text{Tc}(\text{CN})_6]^{5-}$ . Die Erscheinung darf als Folge einer stärkeren Durchdringung der Elektronenhüllen des Rhenium-Zentralatoms und der CN-Liganden erklärt werden, wonach für den Cyanorhenat(I)-Komplex eine erheblich größere Stabilitätskonstante zu erwarten ist als für Cyanotechnetat(I). In Übereinstimmung damit ist auch  $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  gegenüber Luft-Sauerstoff weniger empfindlich als  $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ .

## V. Zusammenfassung =====

Über anorganische Komplexe des Technetiums sind bisher nur wenige Informationen bekannt geworden. Wir stellten uns deshalb die Aufgabe, die Existenz von Cyano-Komplexen nachzuweisen, labile Oxydationsstufen des Radio-Elementes über sie zu stabilisieren und physikalische und chemische Eigenschaften der Verbindungen zu erforschen.

1.) Durch Auflösen von  $^{99}\text{TcO}_2$ -Hydrat in heißer, wässriger Alkalicyanid-Lösung wurde ein Cyanotechnetat(IV)-Komplex dargestellt. Zur Isolierung und Reinigung eignete sich die Abscheidung des in dunkelbraunen Nadeln und niedrigsymmetrischem Gitter kristallisierenden Thallium(I)-Salzes.

Auf Grund der radiometrischen Analyse des Technetium-Gehaltes, der Stickstoff-Bestimmung nach KJELDAHL-PARNAS und der gravimetrischen Bestimmung des Thalliums wird der Verbindung die Formel  $\text{Tl}_3[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]$  bzw.  $\text{Tl}_3[\text{TcO}(\text{OH})(\text{CN})_4]$  zugeschrieben. Die Zusammensetzung steht in Übereinstimmung mit der molaren Leitfähigkeit und dem Absorptionsspektrum des Komplexes im infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich.

Der molare, dekadische Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{380 \text{ m}\mu}$  wurde zu  $(4,44 \pm 0,03) \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$  bestimmt. Er erlaubt den spektralphotometrischen Nachweis von weniger als  $1 \mu\text{g Tc}$  pro ml Lösung. Aus der Abweichung vom LAMBERT-BEERSchen Gesetz für die Extinktion  $E_{380 \text{ m}\mu}$  ergibt sich die Stabilitätskonstante zu  $K = (1,3 \pm 0,6) \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l}$ .

Schon in schwach saurer Lösung tritt vollständige Zersetzung des Komplex-Ions ein. Unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln wird es ohne erkennbare Zwischenstufen zu Pertechnetat oxydiert.

Mit einer Reihe von Kationen treten hellgelbe bis dunkelbraune, z.T. schwerlösliche Niederschläge verschiedener Kristallform auf.

Rhenium bildet unter sonst gleichen Darstellungsbedingungen bei Zutritt von Luft-Sauerstoff das Komplex-Ion  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]^{3-}$  mit fünfwertigem Zentralatom. Das Verhalten des Technetiums bestätigt den bereits beobachteten Unterschied zum Rhenium in der Stabilität der Oxydationsstufe +5.

2.) Durch Reduktion von  $\text{TcO}_4^-$  oder  $[\text{Tc}(\text{OH})_3(\text{CN})_4]^{3-}$ -Ionen mit Kalium-Amalgam in Gegenwart von KCN konnte ein sehr oxydabler Cyanotechnetat(I)-Komplex dargestellt und über das hell olivgrüne, kubisch flächenzentriert kristallisierende Kalium-Salz isoliert werden. Dieses ist mit den Verbindungen  $\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  und  $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  isotyp. Da auch die Absorptionsspektren der drei Cyano-Komplexe sehr ähnlich sind, darf für den Kalium-cyanotechnetat(I)-Komplex die analoge Formel  $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$  angenommen werden. Die Gitterkonstanten der Komplex-Salze wurden zu  $a_{\text{K}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]} = 11,890 \pm 0,002 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]} = 12,106 \pm 0,001 \text{ \AA}$  und  $a_{\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]} = 12,033 \pm 0,001 \text{ \AA}$  bestimmt.

Die Feststellung, daß die Gitterkonstante des  $\text{K}_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$  kleiner ist als die des  $\text{K}_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ , läßt sich in Übereinstimmung mit der chemischen Stabilität als Folge einer stärkeren Durchdringung der Elektronenhüllen des Rhenium-Zentralatoms und der CN-Liganden erklären.



Unseres Wissens ist der Kalium-cyanotechnetat(I)-Komplex die erste in wägbarer Menge isolierte Verbindung des positiv einwertigen Technetiums.

Schließlich wurden noch für das tetragonal raumzentriert kristallisierende  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  die Gitterkonstanten  $a = 5,799 \pm 0,003 \text{ \AA}$  und  $c = 13,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$  gefunden.

VI. Literaturverzeichnis

- (1) W.Noddack, I.Tacke u. O.Berg, Naturwissenschaften 13, 567 (1925)
- (2) W.Herr, Z.Naturforsch. 9a, 907 (1954)
- (3) E.A.Alperovitsch u. J.M.Miller, Nature(London) 176, 299 (1955)
- (4) E.Anders, R.N.Sen Sarma u.P.H.Kato, J.chem.Physics 24, 622  
(1956)
- (5) C.Perrier, E.Segrè, Nature(London) 140, 24 (1937)
- (6) G.H.Cartledge, Corrosion 11, 335t (1955)
- (7) J.B.Gerlit, Proc.Internat.Conf.Peaceful Uses of Atomic Energy Genf (1955), Vol.7, S.145
- (8) C.E.Crouthamel, Analytic.Chem. 29, 1756 (1957)
- (9) R.H.Busey, Oak Ridge National Laboratory Unclassified Report  
ORNL-2782 (June 1959)
- (10) J.E.Fergusson, R.S.Nyholm, Nature(London) 183, 1039 (1959)
- (11) J.E.Fergusson, R.S.Nyholm, Chem.and Ind. 1960, 347
- (12) P.F.Thomason, Oak Ridge National Laboratory Unclassified Report  
ORNL-2453 (January 1958)
- (13) J.G.Floss, A.v.Grosse, J.Inorg.Nucl.Chem. 16, 44 (1960)
- (14) R.Colton, J.Dalziel, W.P.Griffith, G.Wilkinson, Nature(London)  
183, 1755 (1959)
- (15) F.Baumgärtner, Naturwissenschaften 48, 478 (1961)
- (16) J.C.Hileman, D.K.Huggins, H.D.Kaes, J.Amer.chem.Soc. 83, 2953 (1961)
- (17) W.Hieber, C.Herget, Angew.Chem. 73, 579 (1961)
- (18) D.Clauss, A.Lissner, Z.anorg.allg.Chem. 297, 300 (1958)
- (19) R.Colton, R.D.Peacock, G.Wilkinson, J.chem.Soc.(London) 1960, 1374
- (20) W.Klemm, G.Frischmuth, Z.anorg.allg.Chem. 230, 215 (1936)
- (21) G.H.Cartledge, Private Mitteilung vom 2.Juni 1961

- (22) W.H.Zachariasen, Private Mitteilung an G.E.Boyd vom  
25.April 1952
- (23) A.J.Bradley,A.H.Jay, Proc.physic.Soc.(London) 44,563(1932)
- (24) J.Beintema, Z.Kristallogr. 97,300 (1937)
- (25) G.Morgan,G.R.Davis, J.chem.Soc.(London) 1938, 1858
- (26) J.W.Cobble,Doctoral Dissertation,University of Tennessee  
(1952),p.98
- (27) H.Remy, Lehrbuch der Anorganischen Chemie Bd.I, 11.Auflage  
S.454 (1960)
- (28) M.Schütze, Angew.Chem. 70, 697 (1958)
- (29) A.Werner, A.Miolati, Z.physik.Chem. 12, 35 (1893)
- (30) K.Schäfer, Physikalische Chemie (Vorlesungskurs)S.210 (1951)
- (31) L.Moser,W.Reif,Mikrochemie,Emich-Festschrift S.215 (1930)
- (32) B.Jaselskis,J.G.Lanese, Analytica chim.Acta 23,6 (1960)
- (33) J.K.Parnas, Z.analyt.Chem. 114, 261 (1938)
- (34) P.J. Lucchesi,W.A.Glasson, J.Amer.chem.Soc.78,1347 (1956)
- (35) R.Colton,J.Dalziel,W.P.Griffith,G.Wilkinson, J.chem.Soc.  
(London)1960,71
- (36) Babko, Zavodskaya Lab.13, 9 (1947)
- (37) W.Manhot,H.Gall, Ber.dtsch.chem.Ges. 61 I,1135 (1928)
- (38) W.D.Treadwell,W.E.Raths, Helv.chim.Acta 35,2273 (1952)

Neuere Zusammenfassungen zur Chemie des Technetiums

- (I) T.v.Krakkay,Chemie und Kernsystematik der Lückenelemente  
Fortschr.chem.Forsch. 3, 738 (1954/58)
- (II) G.E.Boyd,Technetium and Promethium,J.chem.Educat.36,3(1959)
- (III) E.Anders,The Radiochemistry of Technetium,Nuclear Science  
Series , NAS-NS 3021 (1960)
- (IV) A.H.Murin,Technetium-element 43,Uspekhi Khimii30,274(1961)



Die vorliegende Arbeit wurde von September 1959 bis Juli 1961  
am Institut für Kernchemie der Universität Köln, z.Zt.i.Hs.  
Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz,  
unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.W.Herr ausgeführt.



Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr.W.Herr, danke ich sehr  
für die Anregung zu dieser Arbeit und die mir stets erwiesene  
wohlwollende Förderung.

